

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-055890

(43)Date of publication of application : 03.03.2005

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/033

H01L 21/027

(21)Application number : 2004-215380

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.07.2004

(72)Inventor : KODAMA KUNIHICO

(30)Priority

Priority number : 2003278995

Priority date : 24.07.2003

Priority country : JP

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND METHOD OF FORMING PATTERN USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photosensitive composition suitable for use in a microlithography process for manufacturing a VLSI or a high capacity microchip and in another photofabrication process, having high sensitivity and excellent in line edge roughness and profile, and to provide a method of forming a pattern using the same.

SOLUTION: The positive photosensitive composition comprises (A) 5-20 parts by mass of a compound that generates an acid upon irradiation with an actinic ray and (B) 100 parts by mass of a fluorine atom-containing resin having a group that is decomposed by the action of an acid to increase a solubility of the resin in an alkaline developer. The method of forming a pattern uses the same.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-55890

(P2005-55890A)

(43) 公開日 平成17年3月3日(2005.3.3)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

G O 3 F 7/039

G O 3 F 7/039 6 O 1

2 H O 2 5

G O 3 F 7/033

G O 3 F 7/033

H O 1 L 21/027

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 72 頁)

(21) 出願番号 特願2004-215380 (P2004-215380)
 (22) 出願日 平成16年7月23日 (2004. 7. 23)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-278995 (P2003-278995)
 (32) 優先日 平成15年7月24日 (2003. 7. 24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼2 1 0番地
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100090343
 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 超 L S I、高容量マイクロチップの製造などのマイクロソングラフイープロセスや、その他のフォトファブ리케이션プロセスに好適に用いられる、高感度であり、ラインエッジラフネス、プロファイルが良好なポジ型感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 (A) 活性光線の照射により酸を発生する化合物 5 ~ 2 0 質量部及び

(B) フッ素原子を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂 1 0 0 質量部

を含有するポジ型感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 5 ～ 20 質量部及び
 (B) フッ素原子を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂 100 質量部
 を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

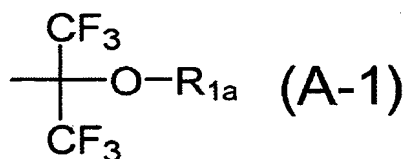
【請求項 2】

(B) 成分として、主鎖にフッ素原子を有する樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 3】

(B) 成分の樹脂が、下記一般式 (A-1) で表される基を 1 ～ 3 個有する繰り返し単位を有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性組成物。

【化 1】



一般式 (A-1) に於いて、

R_{1a} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基又は酸の作用により分解する基を表す。

【請求項 4】

(B) 成分の樹脂が、フッ素原子を有する繰り返し単位及びフッ素原子を有さない繰り返し単位を有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 5】

フッ素原子を有さない繰り返し単位が、下記 (a) ～ (c) から選ばれる少なくとも 1 種類の繰り返し単位であることを特徴とする請求項 4 に記載のポジ型感光性組成物。

(a) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する酸分解性繰り返し単位

(b) ラクトン構造を有する繰り返し単位

(c) 単環又は多環の脂環炭化水素構造及び水酸基を有する繰り返し単位

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により、レジスト膜を形成し、該レジスト膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超 LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィープロセスや、その他のフォトファブ리케이션プロセスに好適に用いられるポジ型感光性組成物に関するものである。更に詳しくは、193nm 以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型感光性組成物及びそれをを用いたパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

集積回路はその集積度を益々高めており、超 LSI などの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】

例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。

【0004】

更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

10

【0005】

これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。即ち従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含むレジストでは、248nmの遠紫外領域における吸収が大きいため、光がレジスト底部まで十分に到達しにくくなり、低感度でテーパー形状のパターンしか得られなかった。

【0006】

このような問題を解決する為、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシシスチレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されるに至った。化学増幅型レジストは露光部に発生した酸の触媒分解反応により、現像液に対する溶解性を変化させる為、高感度で高解像度なパターンを形成することができる。

20

【0007】

しかしながら、ArFエキシマレーザー光(193nm)を使用した場合、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm波長領域に大きな吸収を有する為、上記化学増幅型レジストでも十分な性能は得られなかった。

【0008】

この問題に対し、ポリ(ヒドロキシシスチレン)を基本骨格とする酸分解性樹脂を、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂に代え、化学増幅型レジストの改良が図られている。

30

【0009】

しかしながら、F2エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明した。これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することが非特許文献1(Proc. SPIE. Vol.3678. 13頁(1999))にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造が非特許文献2(Proc. SPIE. Vol.3999. 330頁(2000))、非特許文献3(同357頁(2000))、非特許文献4(同365頁(2000))、特許文献1(WO-00/17712号)、特許文献2(独国特許第1005466号明細書)、特許文献3(米国特許出願公開第2001/0018162A2号明細書)等に提案されるに至っている。

40

【0010】

しかしながら、従来のフッ素樹脂を含有するレジストは、感度、ラインエッジラフネス、プロファイルの更なる改良が望まれていた。

【0011】

【非特許文献1】プロス・エスピーアイイー(Proc.SPIE.) Vol.3678. 13頁.(1999)

【非特許文献2】プロス・エスピーアイイー(Proc.SPIE.) Vol.3999. 330頁.(2000)

【非特許文献3】プロス・エスピーアイイー(Proc.SPIE.) Vol.3999. 357頁.(2000)

【非特許文献4】プロス・エスピーアイイー(Proc.SPIE.) Vol.3999. 365頁.(2000)

【特許文献1】WO-00/17712号パンフレット

【特許文献2】独国特許第1005466号明細書

50

【特許文献3】米国特許出願公開第2001/0018162A2号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、本発明の目的は、250nm以下の遠紫外光、特に、ArFエキシマレーザー光、F2エキシマレーザー光を光源として用いた際に高感度であり、ラインエッジラフネス、プロファイルに優れたポジ型感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

【0014】

(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物5～20質量部及び

(B) フッ素原子を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂100質量部
を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0015】

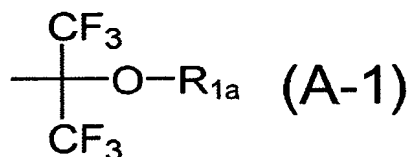
(2) (B) 成分として、主鎖にフッ素原子を有する樹脂を含有することを特徴とする(1)に記載のポジ型感光性組成物。

【0016】

(3) (B) 成分の樹脂が、下記一般式(A-1)で表される基を1～3個有する繰り返し単位を有する樹脂であることを特徴とする(1)に記載のポジ型感光性組成物。

【0017】

【化1】



【0018】

一般式(A-1)に於いて、

R_{1a}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基又は酸の作用により分解する基を表す。

【0019】

(4) (B) 成分の樹脂が、フッ素原子を有する繰り返し単位及びフッ素原子を有さない繰り返し単位を有する樹脂であることを特徴とする(1)に記載のポジ型感光性組成物。

【0020】

(5) フッ素原子を有さない繰り返し単位が、下記(a)～(c)から選ばれる少なくとも1種類の繰り返し単位であることを特徴とする(4)に記載のポジ型感光性組成物。

(a) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する酸分解性繰り返し単位

(b) ラクトン構造を有する繰り返し単位及び

(c) 単環又は多環の脂環炭化水素構造及び水酸基を有する繰り返し単位

【0021】

(6) (1)～(5)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により、レジスト膜を形成し、該レジスト膜を露光、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法

10

20

30

40

50

。

【0022】

以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

【0023】

(7) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、スルホニウム塩であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

【0024】

(8) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物が、炭素数4～8個のフッ素置換脂肪族スルホン酸スルホニウム塩であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のポジ型感光性組成物。

10

【発明の効果】

【0025】

本発明により、高感度であり、ラインエッジラフネス、プロファイルが良好なポジ型感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明について詳細に説明する。

尚、本明細書に於ける基(原子団)の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含するものである。

20

【0027】

本発明のポジ型感光性組成物は、(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物5～20質量部及び(B) フッ素原子を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂100質量部を含有する。

【0028】

[1] (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明において使用し得る活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下の波長の遠紫外光、具体的には、KrF、ArF、F₂エキシマレーザー、X線、電子ビーム等の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

30

【0029】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【0030】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

40

【0031】

さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

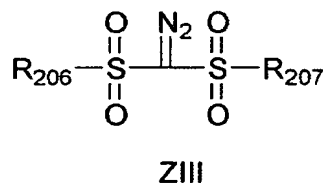
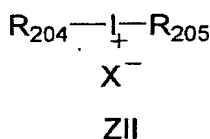
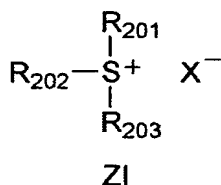
【0032】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

50

【0033】

【化2】



10

【0034】

上記一般式（Z I）において、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に有機基を表す。

X^- は、非求核性アニオンを表す。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の炭素数は、一般的に1～30、好ましくは1～20である。

また、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。

$\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

【0035】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の具体例としては、後述する化合物（Z 1-1）、（Z 1-2）、（Z 1-3）における対応する基を挙げることができる。

20

【0036】

尚、一般式（Z I）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（Z I）で表される化合物の $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なくともひとつが、一般式（Z I）で表されるもうひとつの化合物の $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0037】

更に好ましい（Z I）成分として、以下に説明する化合物（Z 1-1）、（Z 1-2）、及び（Z 1-3）を挙げることができる。

30

【0038】

化合物（Z 1-1）は、上記一般式（Z I）の $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

【0039】

アリールスルホニウム化合物は、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基若しくはシクロアルキル基でもよい。

【0040】

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキル若しくはシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキル若しくはジシクロアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

40

【0041】

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

【0042】

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数1～15の直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等を挙げることができる。

【0043】

50

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているシクロアルキル基は、炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0044】

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

【0045】

X^- の非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオン等を挙げることができる。

【0046】

非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。

【0047】

スルホン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

【0048】

カルボン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0049】

脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族炭化水素基としては、好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、及び好ましくは炭素数3～30のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

【0050】

芳香族スルホン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0051】

上記脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

【0052】

置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0053】

ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0054】

アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキル基、例えば、メチ

ル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

【0055】

アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

【0056】

アルキルチオ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていてもよい。

【0057】

脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族炭化水素基としては、脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族炭化水素基と同様のものを挙げることができる。

【0058】

芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、芳香族スルホン酸アニオンにおける芳香族基と同様のものを挙げることができる。

【0059】

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

【0060】

上記脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0061】

スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

【0062】

ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

【0063】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化磷、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

【0064】

X⁻の非求核性アニオンとしては、フッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキ

ル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。X⁻の非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数4～8のフッ素置換脂肪族スルホン酸アニオン、特に好ましくはノナフロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。

【0065】

次に、化合物（Z I-2）について説明する。

化合物（Z I-2）は、式（Z I）におけるR₂₀₁～R₂₀₃が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

10

【0066】

R₂₀₁～R₂₀₃としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。

【0067】

R₂₀₁～R₂₀₃は、各々独立に、好ましくは脂肪族炭化水素基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。

【0068】

R₂₀₁～R₂₀₃としての脂肪族炭化水素基は、直鎖又は分岐状アルキル基、シクロアルキル基のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。脂肪族炭化水素基として、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましい。

20

【0069】

2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基、シクロアルキル基の2位に>C=Oを有する基を挙げることができる。

【0070】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基）を挙げることができる。

30

【0071】

R₂₀₁～R₂₀₃は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0072】

R₂₀₁～R₂₀₃のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。R₂₀₁～R₂₀₃の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

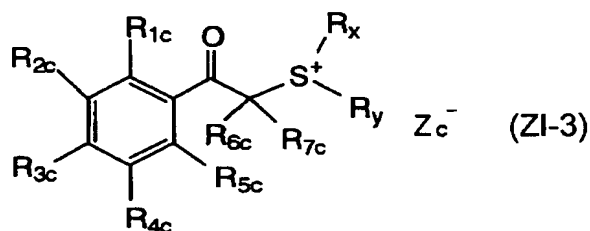
【0073】

化合物（Z I-3）とは、以下の一般式（Z I-3）で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

40

【0074】

【化 3】



【0075】

10

一般式 (Z I - 3) に於いて、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基又はビニル基を表す。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか 2 つ以上、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

Zc^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものである。

【0076】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 20 個の直鎖又は分岐状アルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個の直鎖又は分岐状アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基) を挙げることができる。

【0077】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのシクロアルキル基は、例えば炭素数 3 ~ 20 個のシクロアルキル基、好ましくは炭素数 3 ~ 8 個のシクロアルキル基 (例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基) を挙げることができる。

30

【0078】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 の直鎖及び分岐アルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数 3 ~ 8 の環状アルコキシ基 (例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基) を挙げることができる。

【0079】

好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが直鎖、分岐状アルキル基、シクロアルキル基又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ の炭素数の和が 2 ~ 15 である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

40

【0080】

R_x 及び R_y としてのアルキル基、シクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基と同様のものを挙げることができ、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましい。

【0081】

2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基の 2 位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

【0082】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としての

50

アルコキシ基と同様のものを挙げる事ができる。

【0083】

R_x 及び R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げる事ができる。

【0084】

R_x 、 R_y は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基、シクロアルキル基であり、より好ましくは6個以上、更に好ましくは8個以上のアルキル基、シクロアルキル基である。

【0085】

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、 $R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

10

【0086】

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

【0087】

$R_{204} \sim R_{207}$ のアルキル基は、直鎖、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐状アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)を挙げる事ができる。

【0088】

$R_{204} \sim R_{207}$ のシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数3～10のシクロアルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げる事ができる。

20

【0089】

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は置換基を有していてもよく、 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基(例えば炭素数1～15)、シクロアルキル基(例えば炭素数3～15)、アリール基(例えば炭素数6～15)、アルコキシ基(例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げる事ができる。

【0090】

X^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) に於ける X^- の非求核性アニオンと同様のものである。

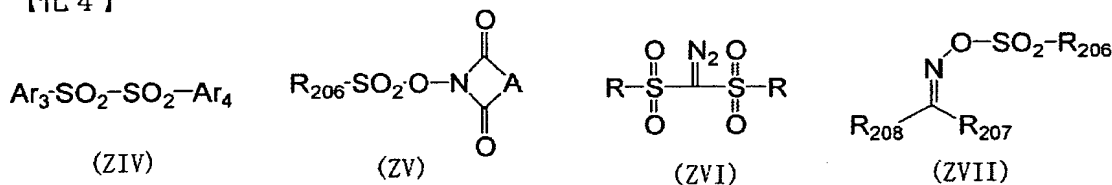
【0091】

また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものとして、下記式 (Z I V) ～ (Z V I I) で表されるものが挙げられる。

30

【0092】

【化4】



40

【0093】

一般式 (Z I V) ～ (Z V I I) 中、

Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立にアリール基を示す。

R_{206} は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示す。

A は、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を示す。

R は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{207} は、電子吸引性基を示し、好ましくはシアノ基またはフロロアルキル基を表す。

R_{208} は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

【0094】

50

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の内により好ましくは、一般式 (Z I) ~ (Z I I I) で表される化合物である。

【0095】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の内で更に好ましくは一般式 (Z I) で表されるスルホニウム塩であり、特に好ましくはカルボニル基を有するスルホニウム塩であり、最も好ましくは化合物 (Z I - 2) に於いて $R_{201} \sim R_{203}$ のいずれかに 2-オキソアルキル基を有する化合物又は一般式 (Z I - 3) で表される化合物である。カルボニル基を有する化合物を用いることで特に感度が向上する。

【0096】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の中で、特に好ましいものの例を 10 以下に挙げる。

【0097】

(z1) $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{S}^+ \text{CF}_3\text{SO}_3^-$

(z2) $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{S}^+ \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$

(z3) $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{S}^+ \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$

(z4) $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{S}^+ -\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{iPr})_4$

(z5) $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{S}^+ -\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_3$

(z6) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$

(z7) $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{S}^+ \text{C}_{11}\text{F}_{23}\text{COO}^-$

(z8) $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{S}^+ \text{C}_2\text{F}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_3^-$

(z9) $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{S}^+ \text{CH}_3\text{COO}^-$

(z10) $\text{Ph}_2\text{S}^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^+\text{Ph}_2$

(z11) $\text{Ph}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}^+(\text{Ph})_2 -\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$

(z12) $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{S}^+ -\text{O}_3\text{S}-\text{BODIPY}$

(z13) $\left(\text{tBu-C}_6\text{H}_4\right)_3\text{S}^+ \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$

(z14) $\text{Cyclohexyl-C}_6\text{H}_4-\text{S}^+(\text{Ph})_2 \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$

(z15) $\left(\text{tBu-C}_6\text{H}_4\right)-\text{S}^+(\text{Ph})_2 \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$

(z16) $\text{BuO-C}_6\text{H}_4-\text{S}^+(\text{Ph})_2 \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$

(z17) $\left(\text{tBu-C}_6\text{H}_4\right)_2\text{I}^+ -\text{O}_3\text{S}-\text{BODIPY}$

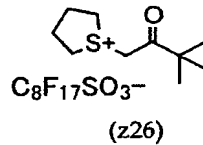
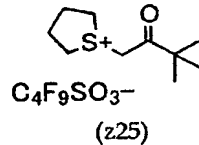
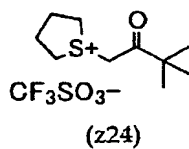
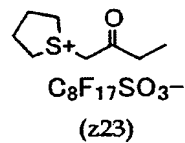
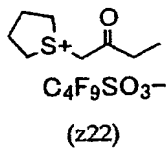
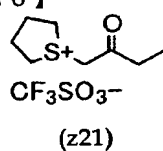
(z18) $\left(\text{tBu-C}_6\text{H}_4\right)_2\text{I}^+ \text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$

(z19) $\left(\text{tBu-C}_6\text{H}_4\right)_2\text{I}^+ -\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_4$

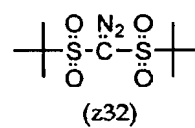
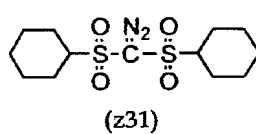
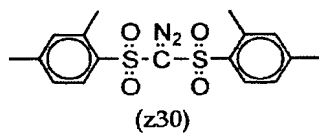
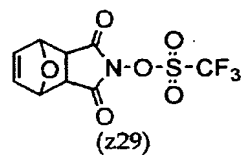
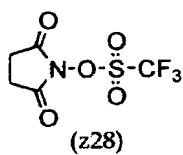
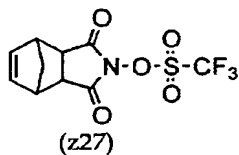
(z20) $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{S}^+ -\text{N}=\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}^-$

【 0 0 9 8 】

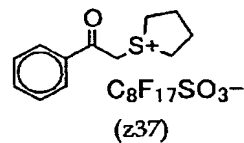
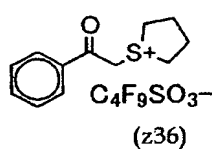
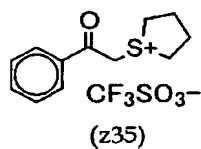
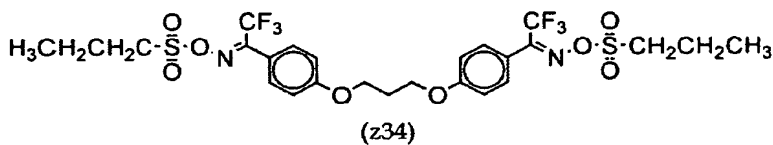
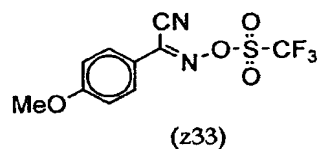
【化 6】



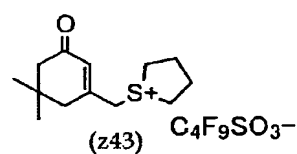
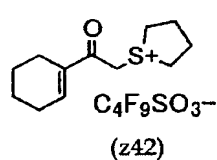
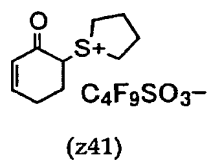
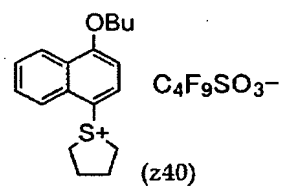
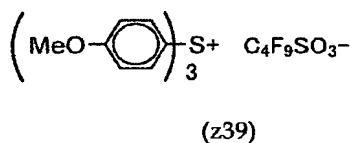
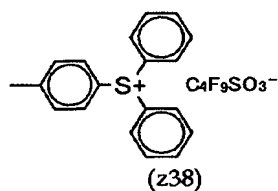
10



20



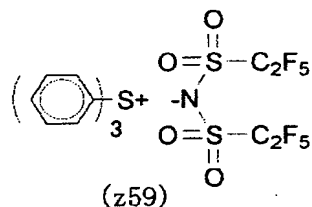
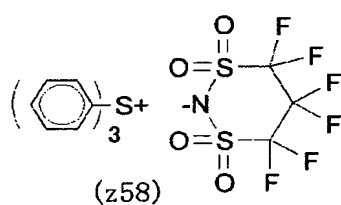
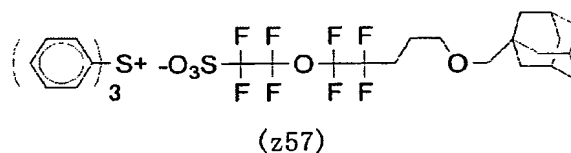
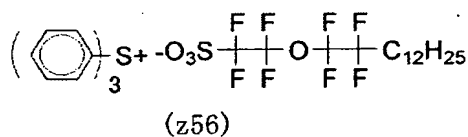
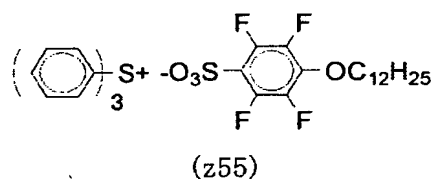
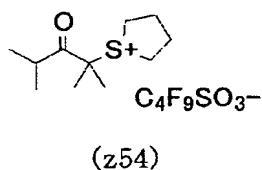
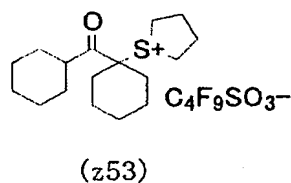
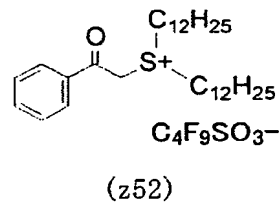
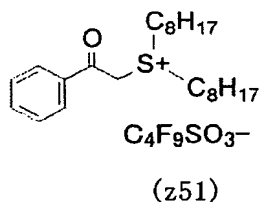
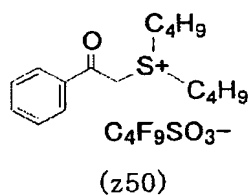
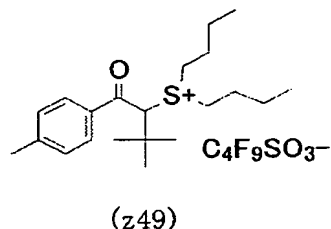
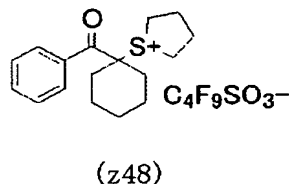
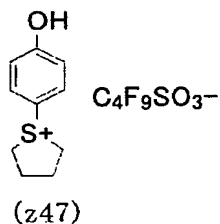
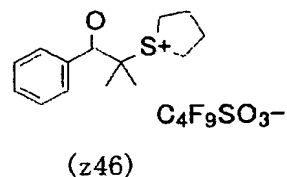
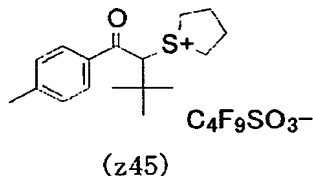
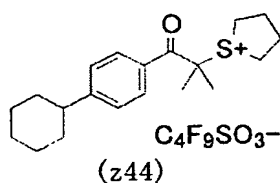
30



40

【0099】

【化 7】



【0100】

〔2〕(B) フッ素原子を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂

本発明のポジ型感光性組成物は、フッ素原子を有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂（以下、「フッ素原子含有樹脂」ともいう）を含有する。

【0101】

フッ素原子含有樹脂は、主鎖及び／又は側鎖にフッ素原子を有する樹脂であり、例えば、下記一般式（I）～（X）で表される繰り返し単位を有する樹脂を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0102】

フッ素原子含有樹脂は、主鎖にフッ素原子を有する樹脂が好ましく、例えば、下記一般式(I)～(III)で表される繰り返し単位と、下記一般式(IV)～(X)で表される繰り返し単位とを有する樹脂が好ましい。

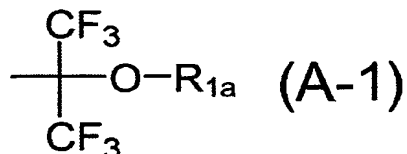
【0103】

フッ素原子含有樹脂は、下記一般式(A-1)で表される基を1～3個有する繰り返し単位を有する樹脂が好ましい。

【0104】

【化8】

10



【0105】

一般式(A-1)に於いて、

R_{1a} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基又は酸の作用により分解する基を表す。

20

R_{1a} は、好ましくは水素原子である。

【0106】

一般式(A-1)で表される基を1～3個有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式(IV)～(VII)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0107】

【0 1 0 8】

R_0 、 R_1 は、同じでも異なっても良く、水素原子、フッ素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

50



また、 R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_3 と R_4 が結合し環を形成しても良い。

R_{1a} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基又は酸の作用により分解する基を表す。

R_6 、 R_7 、 R_8 は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表す。

R_9 、 R_{10} は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

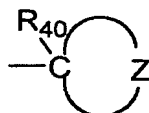
R_{11} 、 R_{12} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

R_{13} 、 R_{14} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。 10

R_{15} は、水素原子、ヒドロキシアルキル基、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、フッ素原子を有するアルケニル基、フッ素原子を有するアラルキル基、フッ素原子を有するアリール基、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 又は下記一般式(XI)の基を表す。

【0109】

【化10】



(XI)

20

【0110】

R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} 、 R_{39} は、同じでも異なっても良く、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 R_{36} 、 R_{37} 、 R_{38} の内の2つ、又は R_{36} 、 R_{37} 、 R_{39} の内の2つが結合して環を形成しても良い。

R_{40} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基又はアリール基を表す。 30

Zは、炭素原子とともに単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表す。

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は、同じでも異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、 $-CO-O-R_{15}$ を表す。

R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} は、同じでも異なっても良く、水素原子、フッ素原子、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、フッ素原子を有するアルケニル基、フッ素原子を有するアラルキル基、フッ素原子を有するアリール基、フッ素原子を有するアルコキシ基又はヒドロキシアルキル基を表す。

A_1 、 A_2 は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、2価の脂環基若しくはそれらを2個以上組み合わせてできる2価の連結基又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。 40

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有しても良い、2価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

R_{24} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表す。

nは0又は1を表し、x、y、zは0～4の整数を表し、mは1又は2を表す。

【0111】

一般式(I)～(XI)中、

アルキル基としては、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチ 50

ル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

【0112】

シクロアルキル基としては単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。但し、上記の単環又は多環のシクロアルキル基中の炭素原子が、酸素原子等のヘテロ原子に置換されていても良い。 10

【0113】

アリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を好ましく挙げることができる。

【0114】

アラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げることができる。 20

【0115】

アルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げることができる。

【0116】

アルコキシ基としては、例えば炭素数1～8個のアルコキシ基であって、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、アリルオキシ基、オクトキシ基等を好ましく挙げることができる。

【0117】

アシル基としては、例えば炭素数1～10個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、オクタノイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。 30

【0118】

アルキニル基としては、炭素数2～5のアルキニル基が好ましく、例えばエチニル基、プロピニル基、ブチニル基等を挙げることができる。

【0119】

アルコキシカルボニル基としては、*i*-プロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-アミロキシカルボニル基、1-メチルー1-シクロヘキシルオキシカルボニル基等、好ましくは2級、より好ましくは3級のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0120】

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。 40

【0121】

アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

【0122】

アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。

【0123】

シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数5～8個のものが挙げられる。 50

【0124】

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。

【0125】

2価の脂環基は、ビスクロ、トリシクロ、テトラシクロ等のいずれの多環構造でもよい。その炭素数は6～30個が好ましく、炭素数7～25個がより好ましい。2価の脂環基の好ましいものとしては、例えば、アダマンタン残基（アダマンタンから水素原子を2個除いた残基、以下同様）、ノルアダマンタン残基、デカリン残基、トリシクロデカン残基、テトラシクロドデカン残基、ノルボルナン残基等を挙げることができる。2価の脂環基のより好ましいものとしては、アダマンタン残基、ノルボルナン残基を挙げることができる。

10

【0126】

R_0 と R_1 、 R_0 と R_2 、 R_3 と R_4 が結合して形成した環としては、例えば5～7員環であり、具体的にはフッ素が置換したペンタン環、ヘキサン環、フラン環、ジオキソール環、1,3-ジオキソラン環等が挙げられる。

【0127】

R_{36} ～ R_{38} の内の2つ、又は R_{36} ～ R_{37} と R_{39} の内の2つが結合して形成した環としては、例えば3～8員環であり、具体的にはシクロプロパン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、フラン環、ピラン環等を好ましく挙げることができる。

20

【0128】

Zは単環又は多環の脂環式基を構成する原子団を表し、形成される脂環式基としては、単環型として炭素数3～8個のものであって、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基を好ましく挙げることができる。多環型としては炭素数6～20個のものであって、例えばアダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を好ましく挙げることができる。

【0129】

上記のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アシル基、アルキニル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基等は、置換基を有していなくともよいし、置換基を有していてもよい。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アシル基、アルキニル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基等が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、碘素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

30

40

【0130】

ここで、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は上記で示したものが挙げられるが、アルキル基は、更にフッ素原子、シクロアルキル基で置換されていても良い。

【0131】

R_{1a} の酸の作用により分解する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 等が挙げられる。

50

【0132】

フッ素原子含有樹脂に含まれる、酸の作用により分解してアルカリ現像液への溶解度を増大させる基（以下、「酸分解性基」ともいう）としては、例えば、 $-\text{O}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{R}_{01})(\text{R}_{02})(\text{OR}_{39})$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{OR}_{39})$ 、 $-\text{O}-\text{COO}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{R}_{01})(\text{R}_{02})\text{COO}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$ 、 $-\text{COO}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{R}_{38})$ 、 $-\text{COO}-\text{C}(\text{R}_{36})(\text{R}_{37})(\text{OR}_{39})$ 等が挙げられる。

【0133】

$\text{R}_{36} \sim \text{R}_{39}$ は、一般式(VIII)、(IX)中の R_{15} に於ける $\text{R}_{36} \sim \text{R}_{39}$ と同義であり、 R_{01} 、 R_{02} は水素原子、上記で示した置換基を有していても良いアルキル基、シクロ 10
アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。

【0134】

好ましい具体例としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基のエーテル基又はエステル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基又はアセタールエステル基、*t*-アルキルカーボネート基、*t*-アルキルカルボニルメトキシ基等が好ましく挙げられる。

【0135】

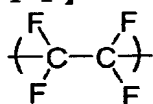
酸の作用により分解してアルカリ現像液への溶解度を増大させる基は、例えば、一般式 20
(IV)～(VII)で表される繰り返し単位の中の $-\text{OR}_{14}$ 基、一般式(VIII)～(IX)で表される繰り返し単位の中の $-\text{COOR}_{15}$ 基として形成することができる。

【0136】

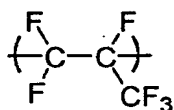
以下に一般式(I)～(X)で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0137】

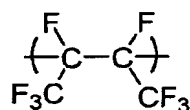
【化 1 1】



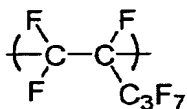
(F-1)



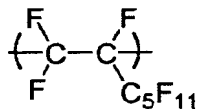
(F-2)



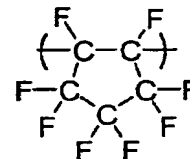
(F-3)



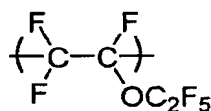
(F-4)



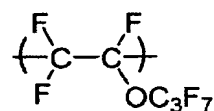
(F-5)



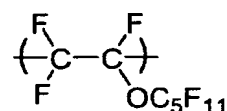
(F-6)



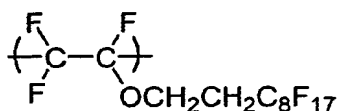
(F-7)



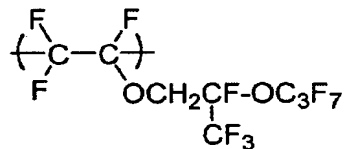
(F-8)



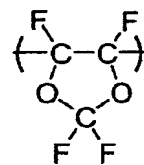
(F-9)



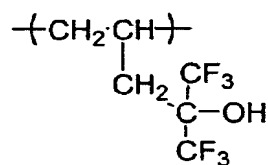
(F-10)



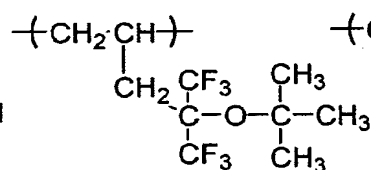
(F-11)



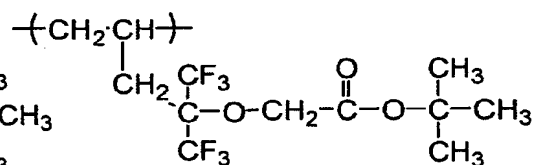
(F-12)



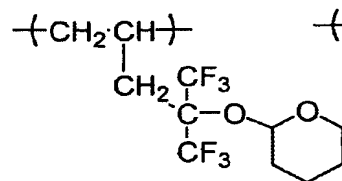
(F-13)



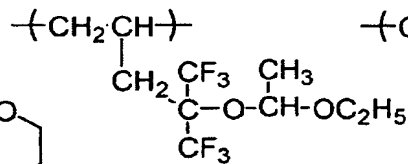
(F-14)



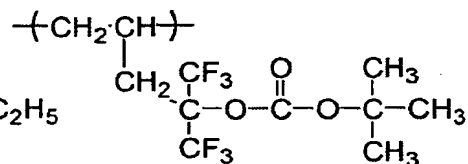
(F-15)



(F-16)



(F-17)



(F-18)

【 0 1 3 8】

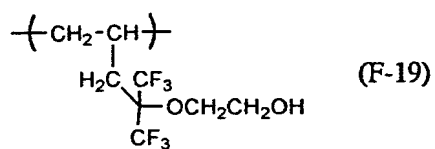
10

20

30

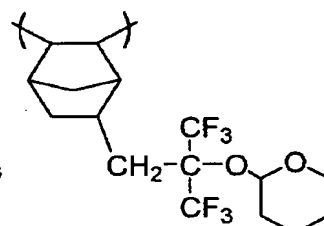
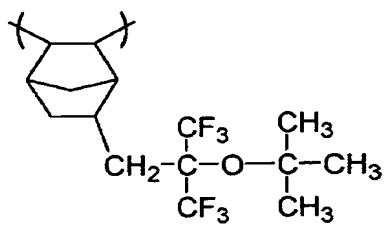
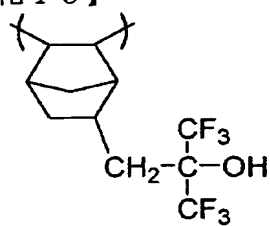
40

【化 1 2】

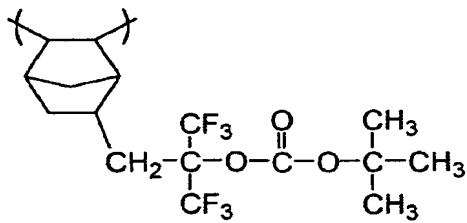
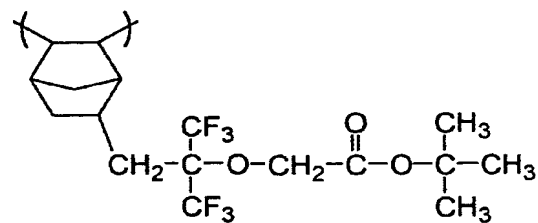


【 0 1 3 9】

【化 1 3】



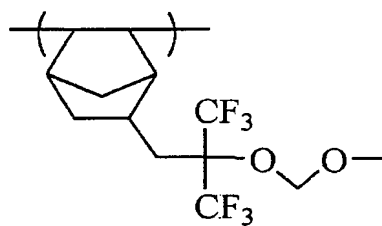
10



20

【 0 1 4 0】

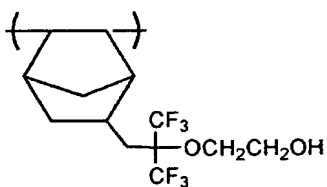
【化 1 4】



30

【 0 1 4 1】

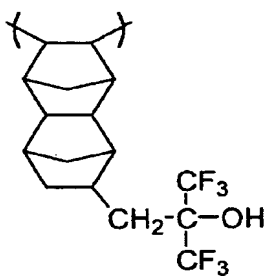
【化 1 5】



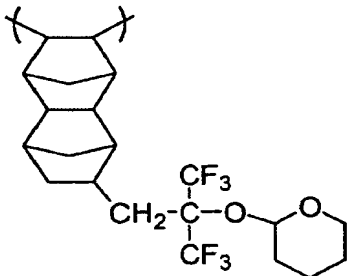
40

【 0 1 4 2】

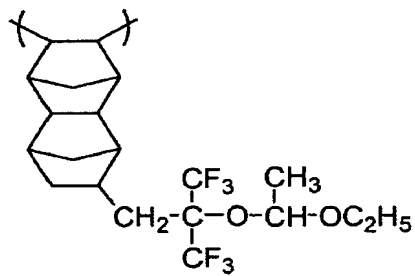
【 0 1 4 3 】



(F-27)

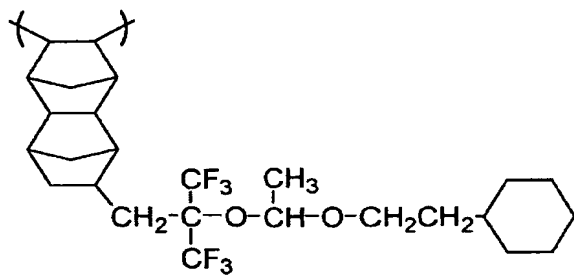


(F-28)

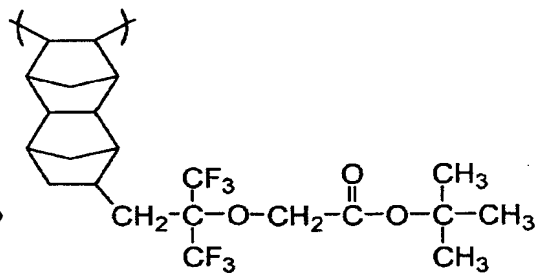


(F-29)

10



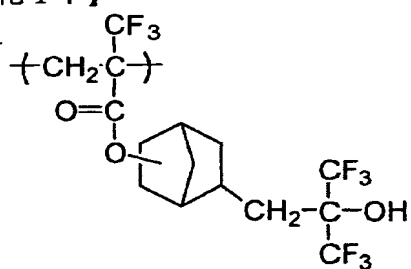
(F-30)



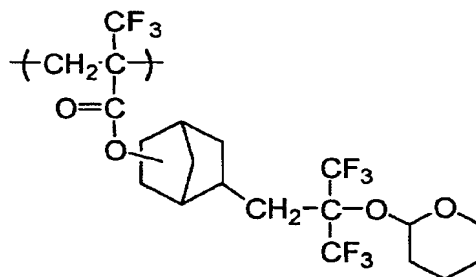
(F-31)

20

【化 1 7】

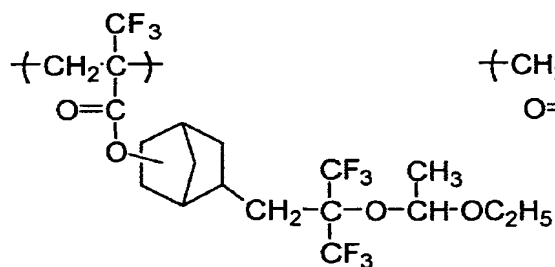


(F-32)

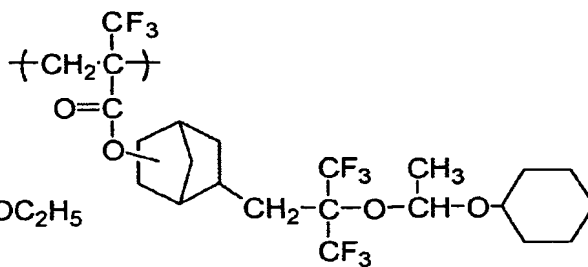


(F-33)

10

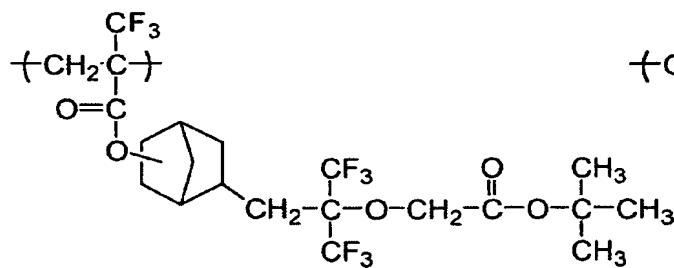


(F-34)

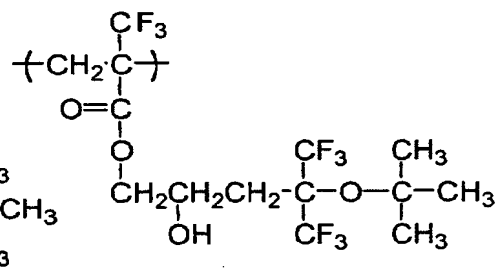


(F-35)

20

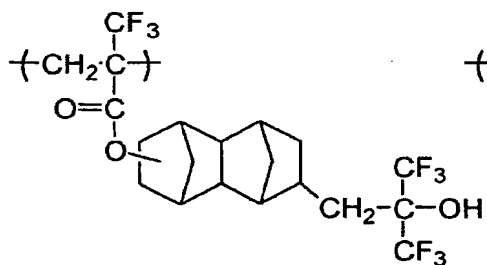


(F-36)

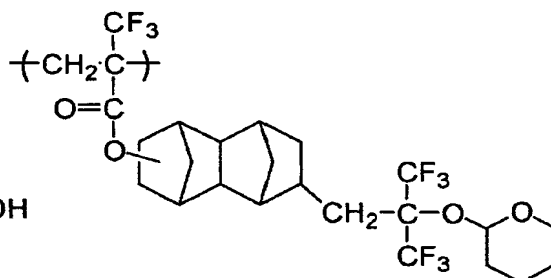


(F-37)

30



(F-38)

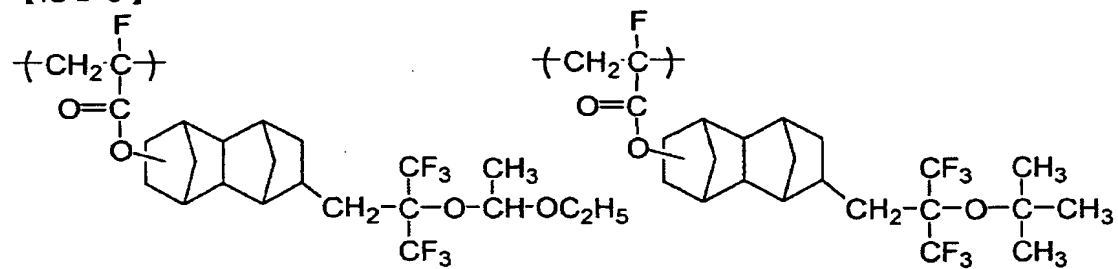


(F-39)

40

【 0 1 4 4 】

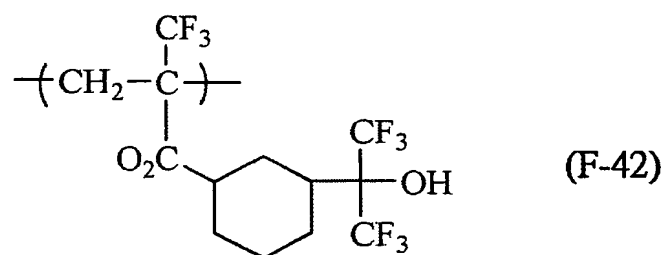
【化 1 8】



10

【 0 1 4 5】

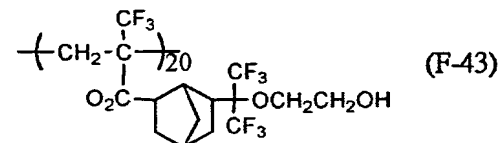
【化 1 9】



20

【 0 1 4 6】

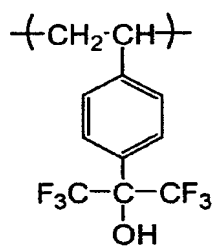
【化 2 0】



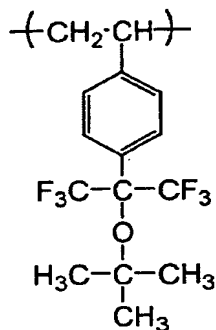
30

【 0 1 4 7】

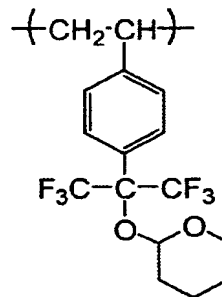
【化 2 1】



(F-44)

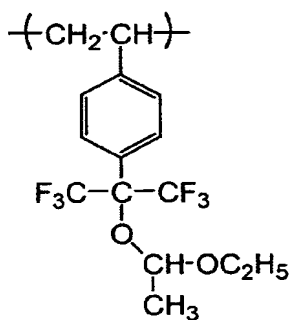


(F-45)

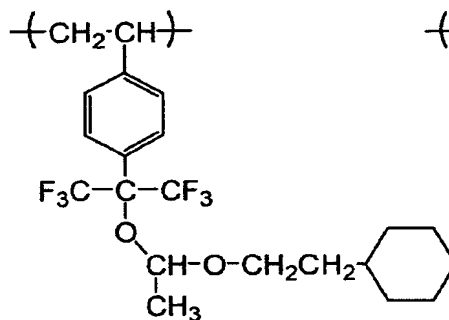


(F-46)

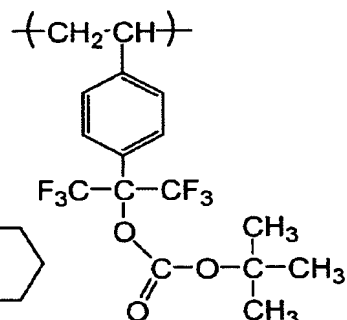
10



(F-47)



(F-48)

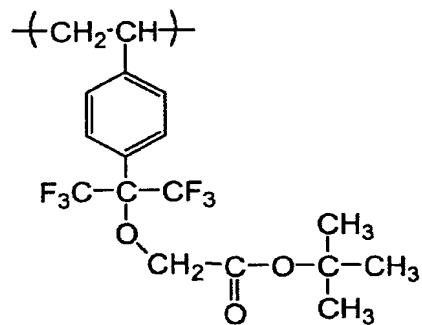


(F-49)

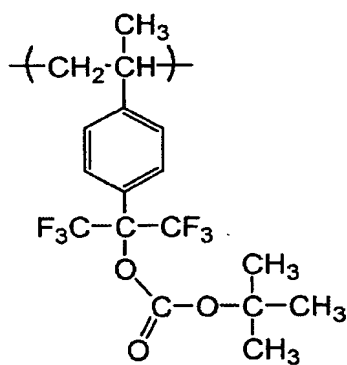
20

【 0 1 4 8】

【化 2 2】



(F-50)



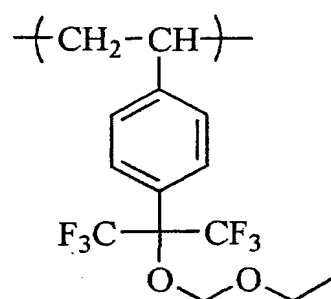
(F-51)

30

40

【 0 1 4 9】

【化 2 3】

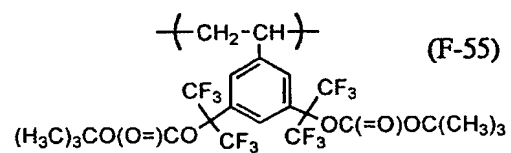
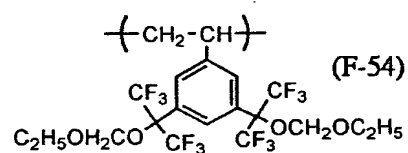
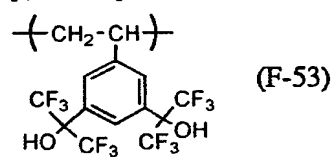


(F-52)

10

【 0 1 5 0】

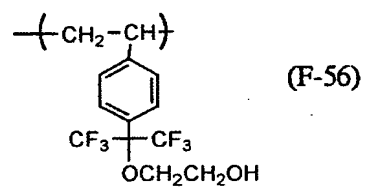
【化 2 4】



20

【 0 1 5 1】

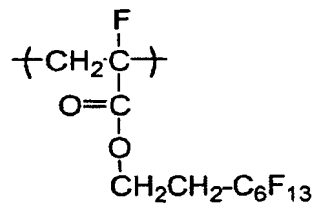
【化 2 5】



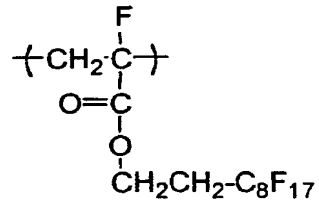
30

【 0 1 5 2】

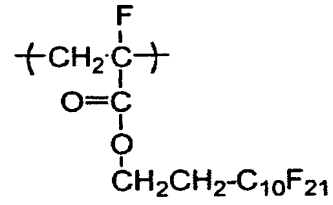
【化 2 6】



(F-57)

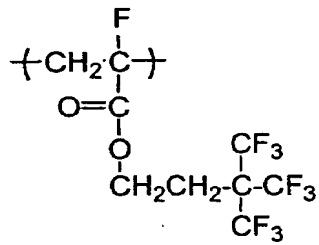


(F-58)

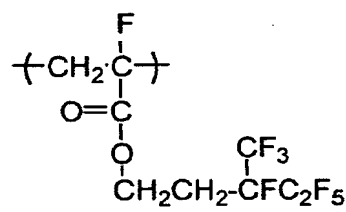


(F-59)

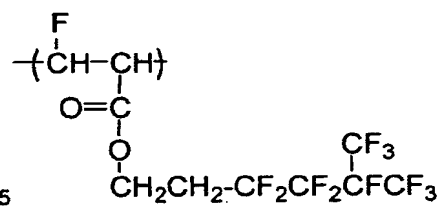
10



(F-60)

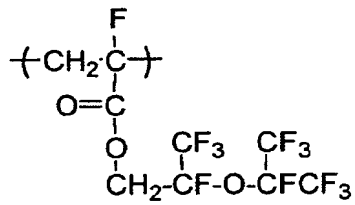


(F-61)

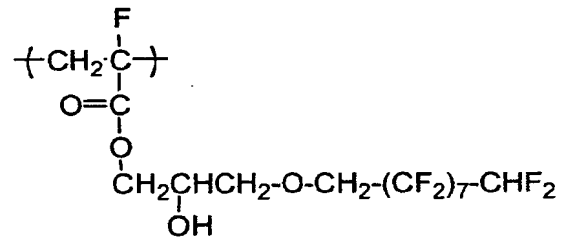


(F-62)

20



(F-63)

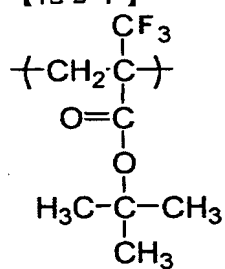


(F-64)

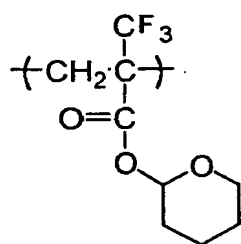
30

【 0 1 5 3】

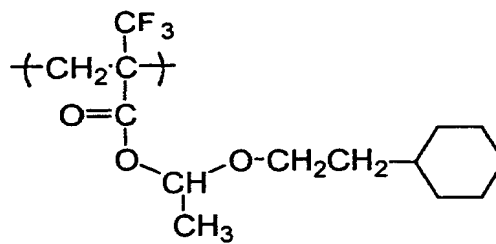
【化 2 7】



(F-65)

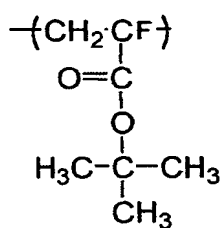


(F-66)

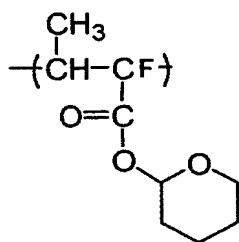


(F-67)

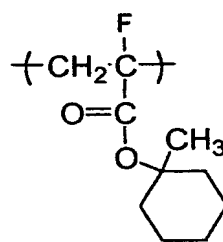
10



(F-68)

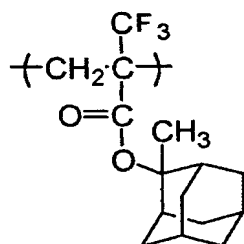


(F-69)

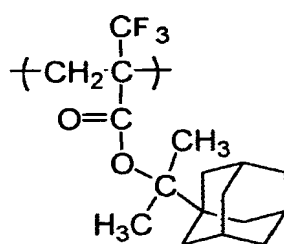


(F-70)

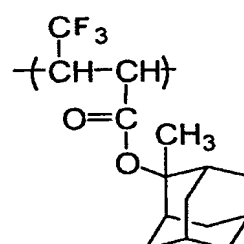
20



(F-71)

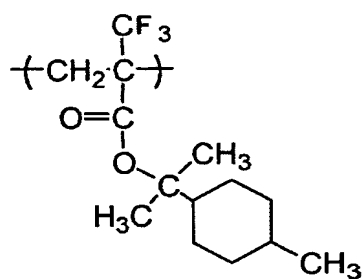


(F-72)

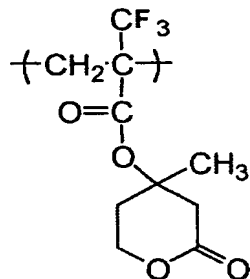


(F-73)

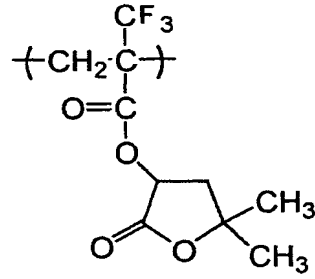
30



(F-74)



(F-75)

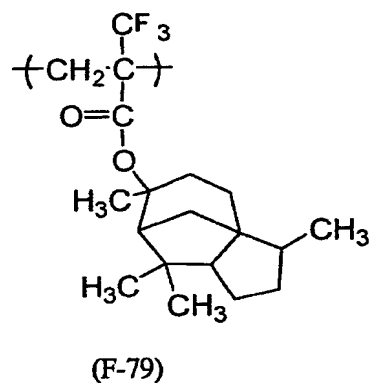
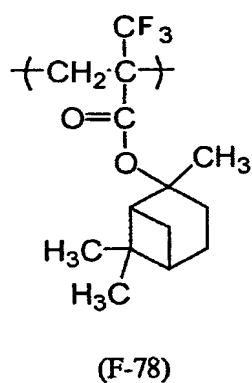
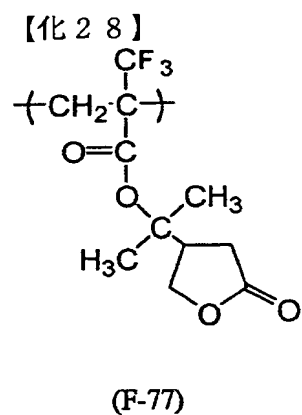


(F-76)

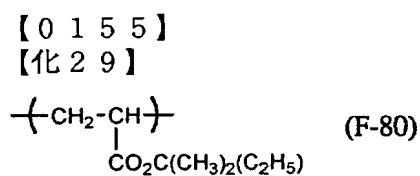
40

【 0 1 5 4 】

50

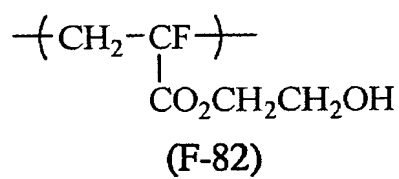
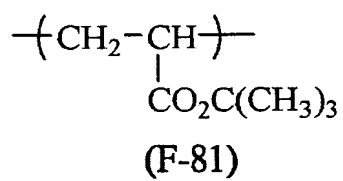


10



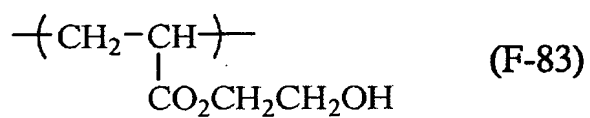
【 0 1 5 6】
【化 3 0】

20



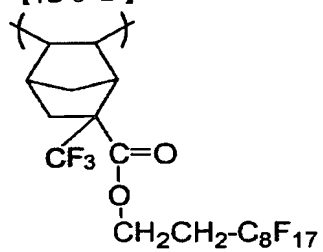
【 0 1 5 7】
【化 3 1】

30

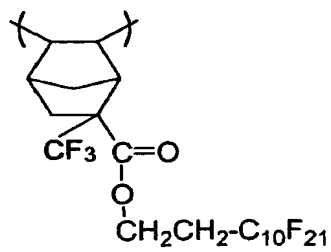


【 0 1 5 8】

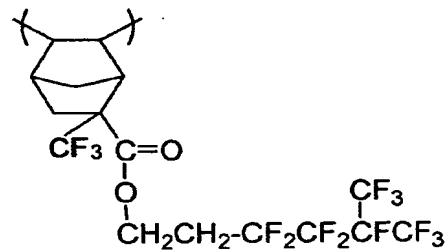
【化 3 2】



(F-84)

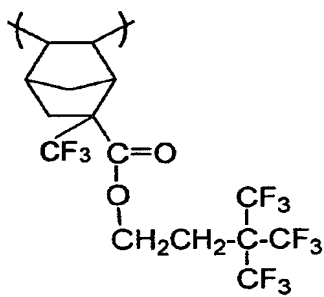


(F-85)

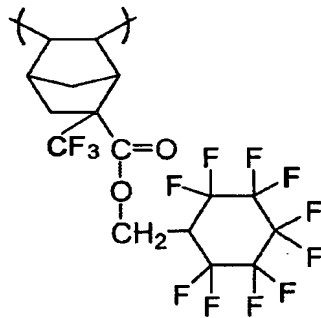


(F-86)

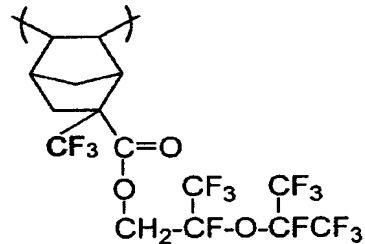
10



(F-87)

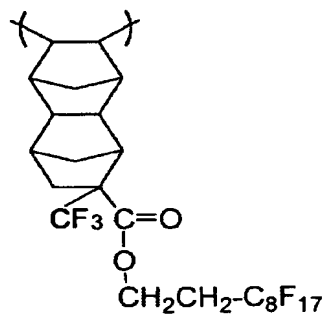


(F-88)

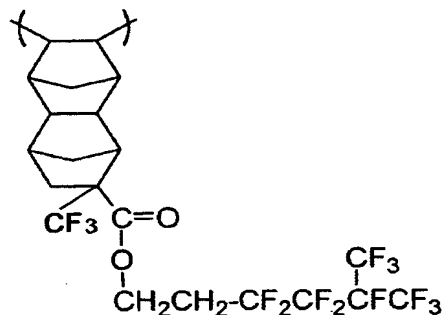


(F-89)

20



(F-90)

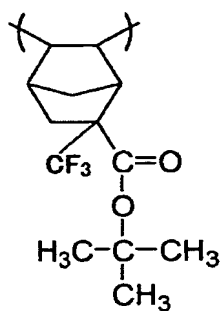


(F-91)

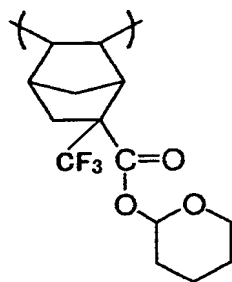
30

【 0 1 5 9 】

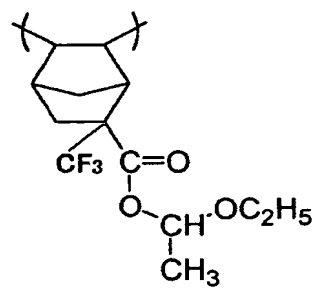
【化 3 3】



(F-92)

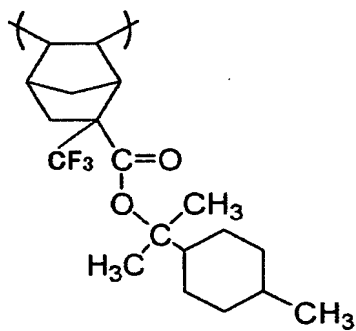


(F-93)

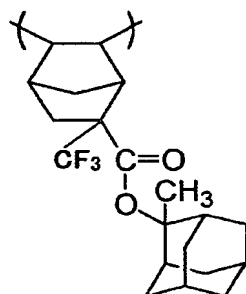


(F-94)

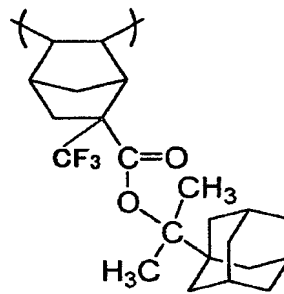
10



(F-95)



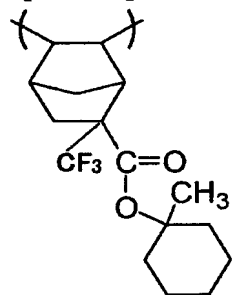
(F-96)



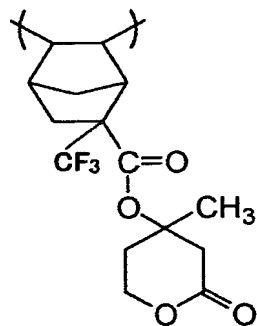
(F-97)

20

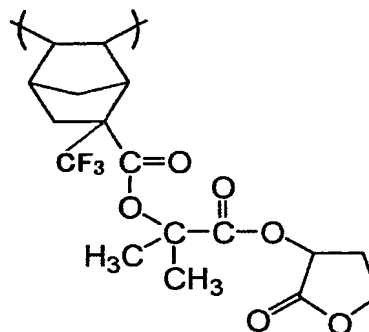
【 0 1 6 0 】
【化 3 4】



(F-98)



(F-99)

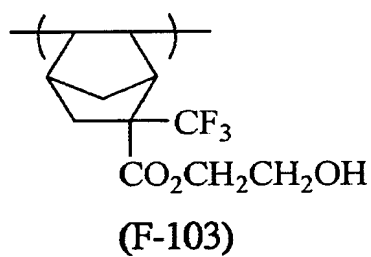
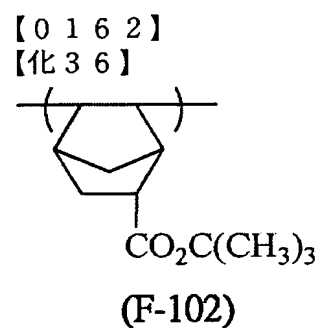
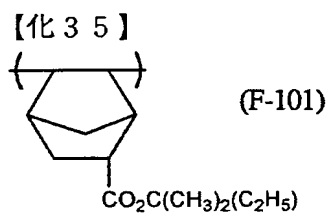


(F-100)

30

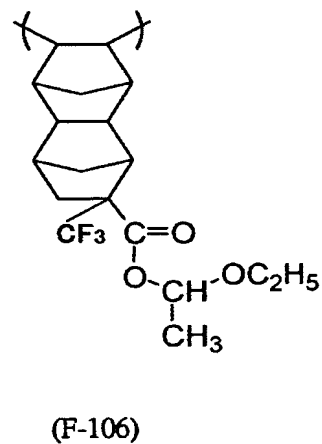
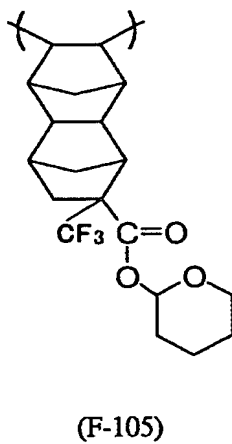
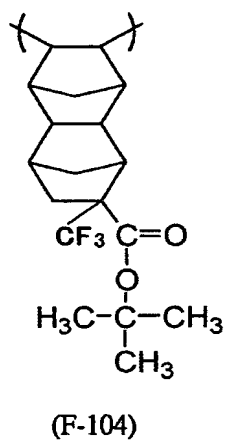
40

【 0 1 6 1 】



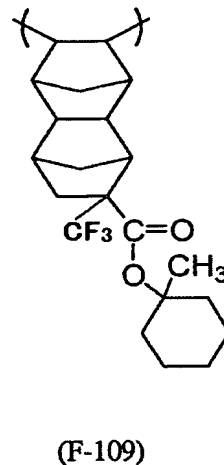
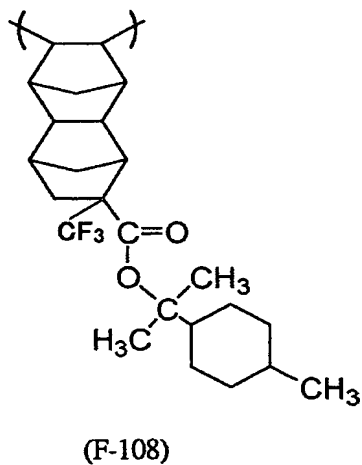
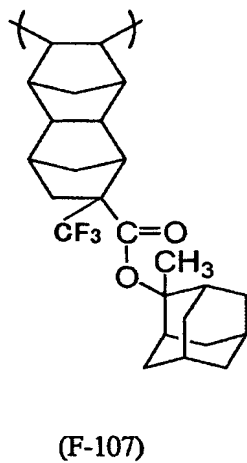
10

【 0 1 6 3】
 【化 3 7】



20

30



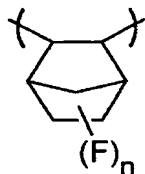
40

50

【0164】
【化38】

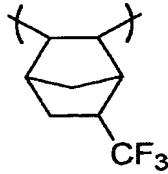


(F-110)

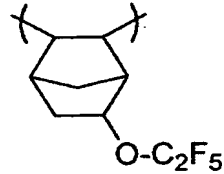


(F-111)

n=8



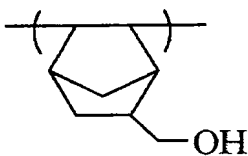
(F-112)



(F-113)

10

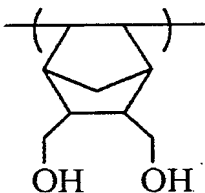
【0165】
【化39】



(F-114)

20

【0166】
【化40】



(F-115)

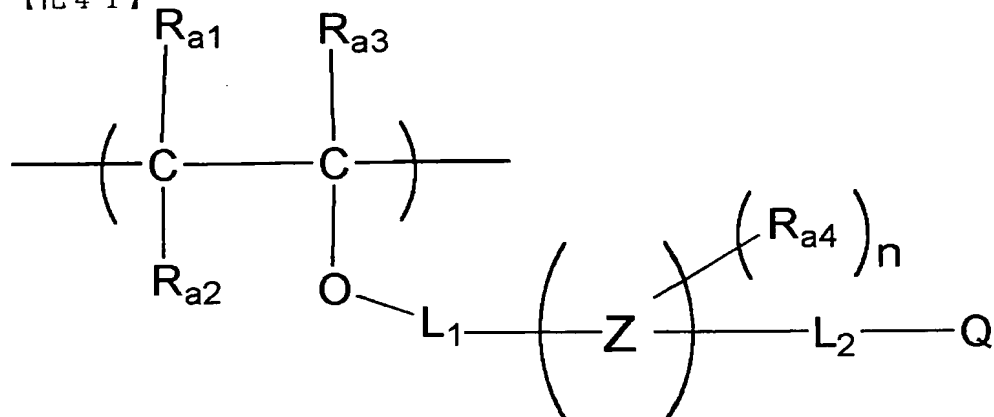
30

【0167】

フッ素原子含有樹脂は、更に、下記一般式（XII）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

【0168】

【化41】



(XII)

40

【0169】

50

一般式 (X I I) 中、 $R_{a1} \sim R_{a3}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。 R_{a4} は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基又はアラルキル基を表す。 n は、1～5の整数を表す。 n が2以上の場合に2つ以上ある R_{a4} は同じでも異なってもよい。(Z) は、脂環式炭化水素基を表す。 Q は、水酸基又は酸分解性基を表す。 L_1 及び L_2 は、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

【0170】

一般式 (X I I) に於いて、 $R_{a1} \sim R_{a3}$ 及び R_{a4} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

【0171】

$R_{a1} \sim R_{a3}$ 及び R_{a4} のアルキル基及び R_{a4} のアルコキシ基に於けるアルキル基は、炭素数1～5個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等を挙げることができる。

【0172】

R_{a4} のアリール基は、炭素数6～10個のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0173】

R_{a4} のアラルキル基は、炭素数7～12個のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等を挙げることができる。

【0174】

$R_{a1} \sim R_{a3}$ 及び R_{a4} のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基等は、置換基を有していなくともよいし、置換基を有していてもよい。

【0175】

$R_{a1} \sim R_{a3}$ 及び R_{a4} のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基等が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基 (好ましくは炭素数1～3個)、シアノ基等を挙げることができる。

【0176】

R_{a4} は、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、シアノ基、メチル基、エチル基が好ましい。

【0177】

(Z) の脂環式炭化水素基は、一般に炭素数7～30個のもの、好ましくは炭素数7～20個のもの、より好ましくは炭素数7～15個のものを挙げることができる。脂環式炭化水素基は、単環型でも多環型でもよく、例えば、シクロヘプタン残基、シクロオクタン残基、ノルボルナン残基、アダマンタン残基、トリシクロデカン残基、テトラシクロドデカン残基等を挙げることができ、好ましくはノルボルナン残基、アダマンタン残基、トリシクロデカン残基、テトラシクロドデカン残基を挙げることができる。

【0178】

Q の酸分解性基としては、上記の酸分解性基を挙げることができる。

【0179】

L_1 及び L_2 の2価の連結基としては、例えば、置換基を有していてもよい、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、 $-O-R_{22a}-$ 、 $-O-CO-R_{22b}-$ 、 $-CO-O-R_{22c}-$ 、 $-CO-N(R_{22d})-R_{22e}-$ 等を挙げることができる。 R_{22a} 、 R_{22b} 、 R_{22c} 及び R_{22e} は、単結合又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基若しくはウレイド基を有していてもよい、2価の、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基若しくはアリーレン基を表す。 R_{22d} は、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基若しくはアリール基を表す。

【0180】

アルキレン基としては、直鎖状及び分岐状アルキレン基を挙げることができ、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の

炭素数1～8個のものが挙げられる。

【0181】

シクロアルキレン基としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の単環の残基、またはノルボルナン骨格、アダマンタン骨格等の多環の残基が挙げられる（炭素数5～12）。

【0182】

アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いエテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数2～6個のものが挙げられる。

【0183】

アリーレン基としては、好ましくは置換基を有していても良いフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等の炭素数6～15個のものが挙げられる。 10

【0184】

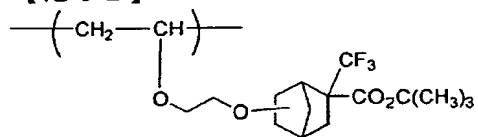
L_1 及び L_2 の2価の連結基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、シアノ基等を挙げることができ、フッ素原子が好ましい。

【0185】

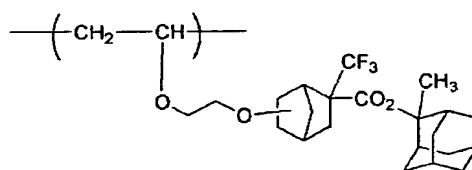
以下に一般式(X I I)で表される繰り返し構造単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0186】

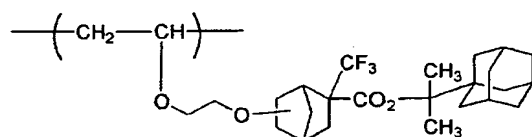
【化 4 2】



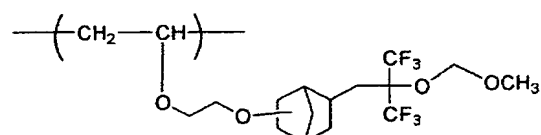
(1-1)



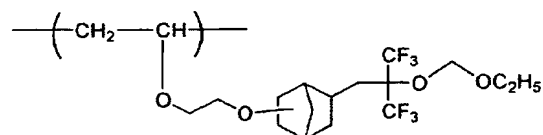
(1-2)



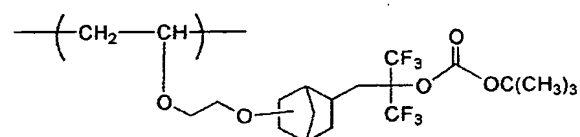
(1-3)



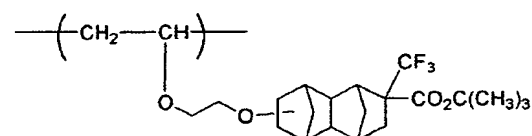
(1-4)



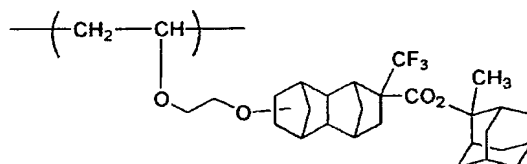
(1-5)



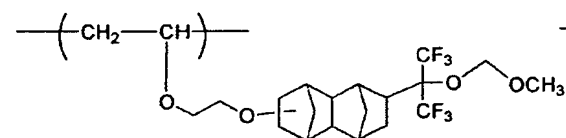
(1-6)



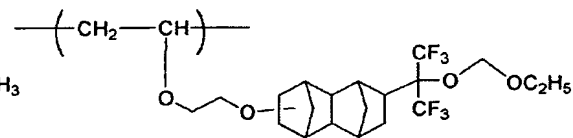
(1-7)



(1-8)



(1-9)



(1-10)

【 0 1 8 7 】

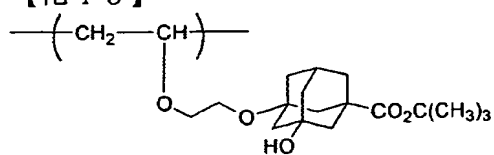
10

20

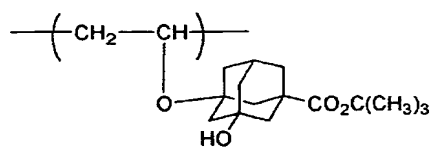
30

40

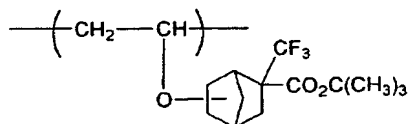
【化 4 3】



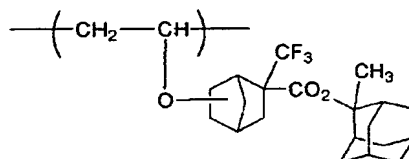
(1-11)



(1-12)

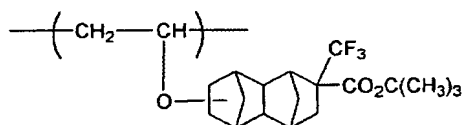


(1-13)

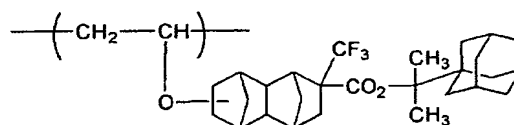


(1-14)

10

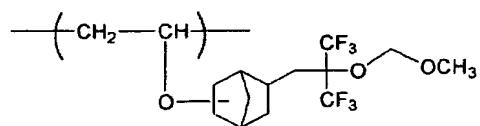


(1-15)

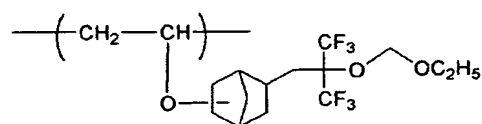


(1-16)

20

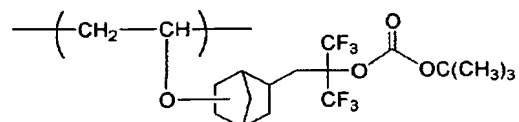


(1-17)

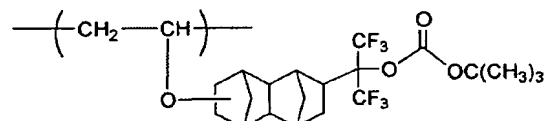


(1-18)

30

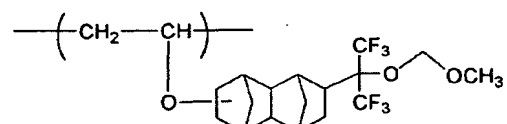


(1-19)



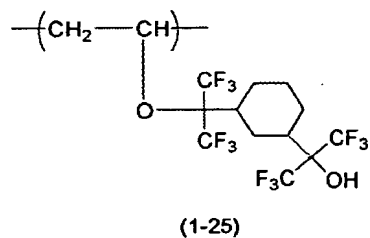
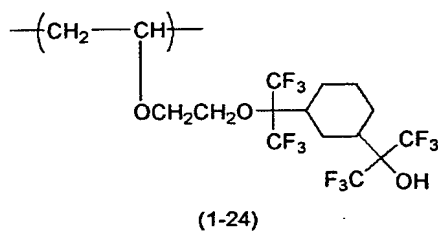
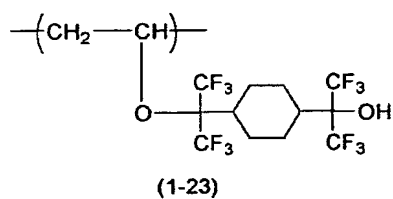
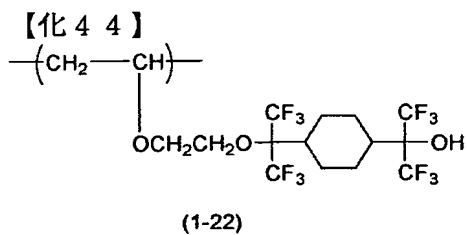
(1-21)

40

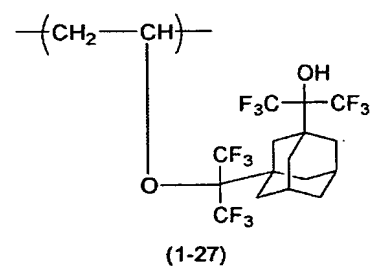
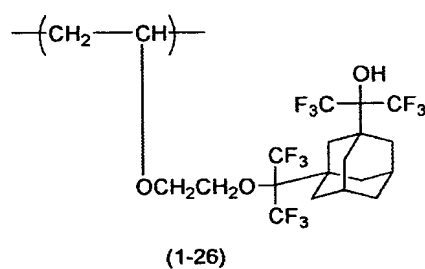


(1-20)

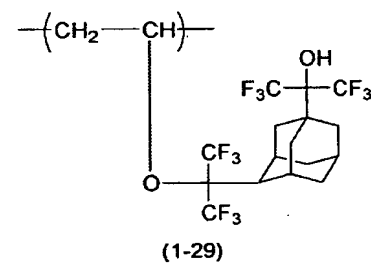
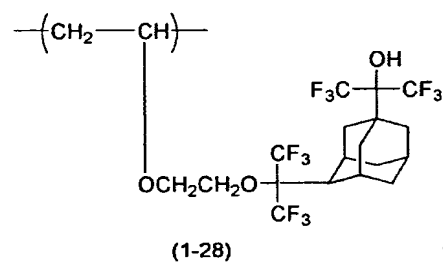
【 0 1 8 8 】



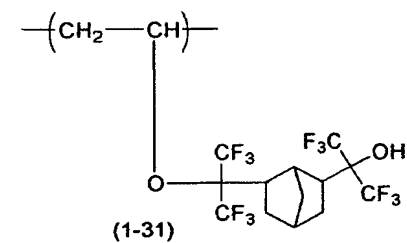
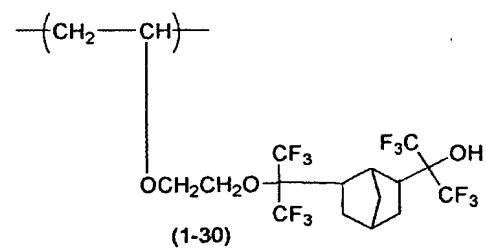
10



20

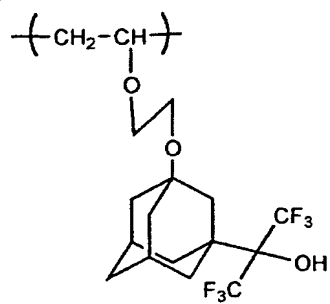


30

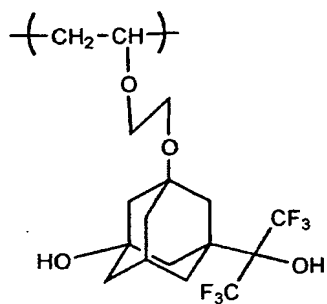


40

【化 4 5】

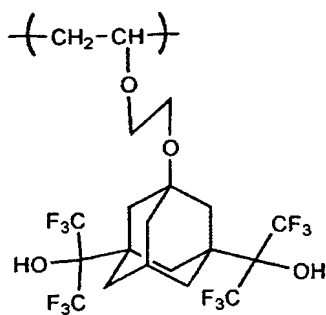


(1-32)

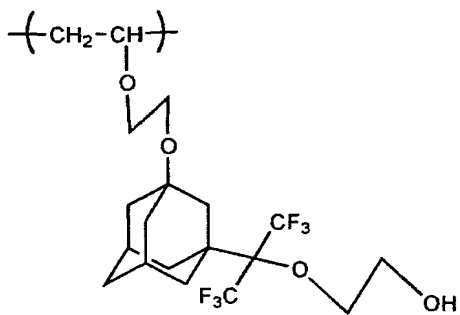


(1-33)

10

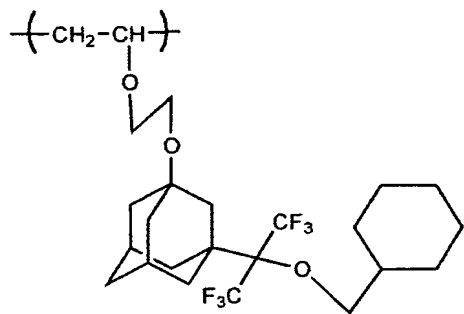


(1-34)

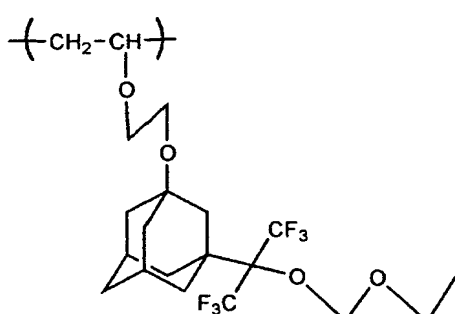


(1-35)

20



(1-36)

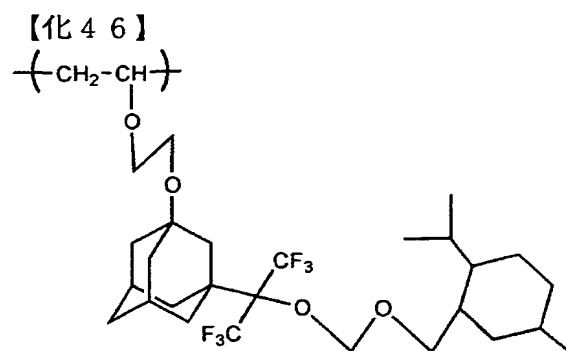


(1-37)

30

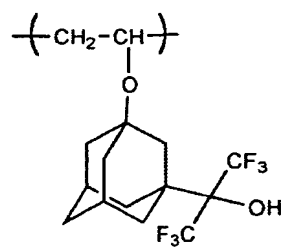
40

【 0 1 9 0 】

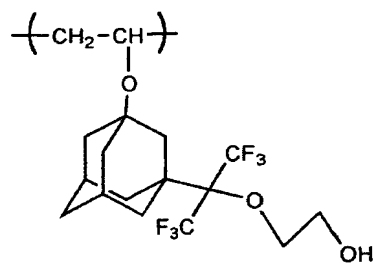


10

(1-38)



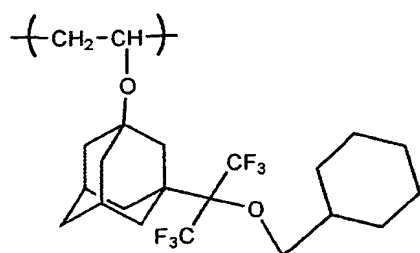
(1-39)



(1-40)

20

【 0 1 9 1 】
【化 4 7】



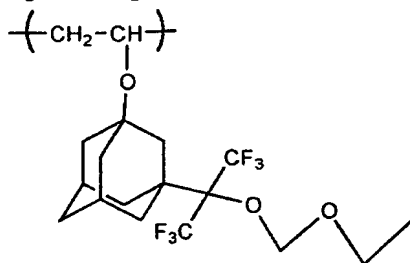
(1-41)

30

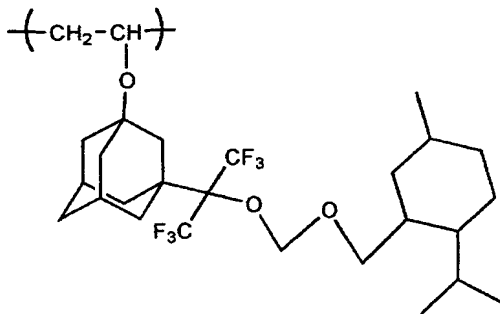
【 0 1 9 2 】

40

【化 4 8】



(1-42)



(1-43)

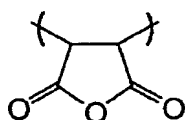
10

【0 1 9 3】

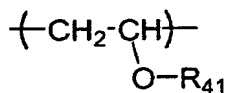
フッ素原子含有樹脂は、更に、下記一般式 (X I I I) ~ (X V) で表される繰り返し単位を有していてもよい。

【0 1 9 4】

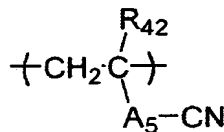
【化 4 9】



(XIII)



(XIV)



(XV)

20

【0 1 9 5】

式中、 R_{41} はアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基もしくはアリアル基を表す。

R_{42} は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基を表す。

A_5 は単結合、2 価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基もしくはアリーレン基、又は $-O-CO-R_{22}-$ 、 $-CO-O-R_{23}-$ 、 $-CO-N(R_{24})-R_{25}-$ を表す。

R_{22} 、 R_{23} 、 R_{25} は同じでも異なってもよく、単結合、又はエーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基もしくはウレイド基を有してもよい、2 価のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

R_{24} は水素原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリアル基を表す。

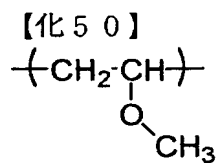
【0 1 9 6】

一般式 (X I I I) ~ (X V) で表される繰り返し構造単位 of 具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

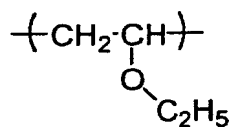
【0 1 9 7】

30

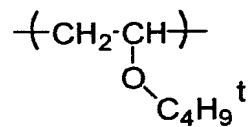
40



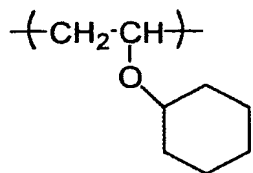
(C-1)



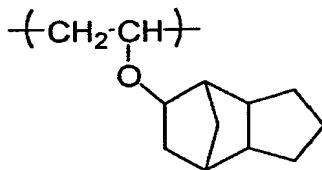
(C-2)



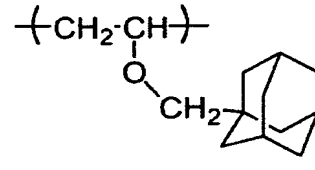
(C-3)



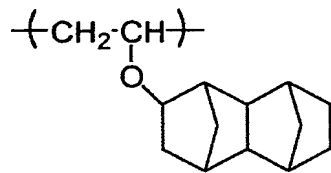
(C-4)



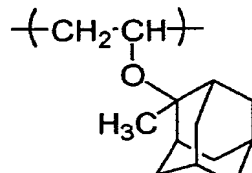
(C-5)



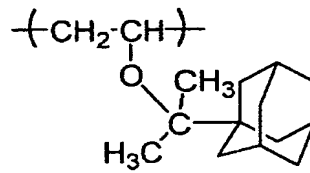
(C-6)



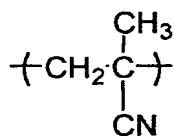
(C-7)



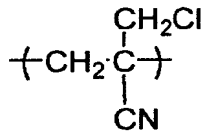
(C-8)



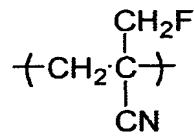
(C-9)



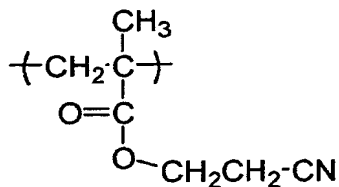
(C-10)



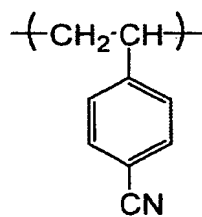
(C-11)



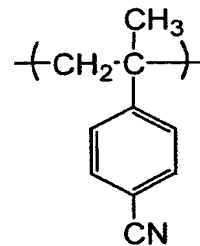
(C-12)



(C-13)



(C-14)



(C-15)

【0198】

フッ素原子含有樹脂は、上記のような繰り返し構造単位以外にも、更に、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

10

20

30

40

50

【0199】

フッ素原子含有樹脂をA r Fエキシマレーザー露光に用いる場合に、フッ素原子含有樹脂は、フッ素原子を有する繰り返し単位及びフッ素原子を有さない繰り返し単位を有する樹脂が好ましい。

【0200】

フッ素原子を有する繰り返し単位としては、例えば、前記一般式(I)～(VII)で表される繰り返し単位を挙げることができ、前記一般式(IV)～(VII)で表される繰り返し単位が好ましい。

【0201】

フッ素原子を有さない繰り返し単位としては、例えば、下記(a)～(c)の繰り返し単位を挙げることができる。

- (a) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する酸分解性繰り返し単位
- (b) ラクトン構造を有する繰り返し単位及び
- (c) 単環又は多環の脂環炭化水素構造及び水酸基を有する繰り返し単位

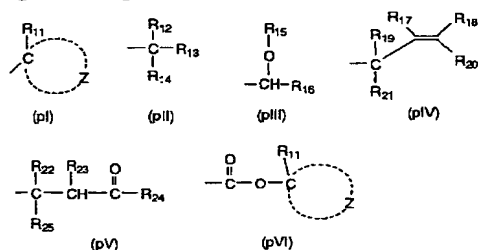
【0202】

- (a) 単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する酸分解性繰り返し単位

単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する酸分解性繰り返し単位としては、下記一般式(pI)～一般式(pVI)で示される脂環炭化水素構造を有する酸分解性繰り返し単位であることが好ましい。

【0203】

【化51】



【0204】

一般式(pI)～(pVI)中、

R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

R₁₂～R₁₆は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表し、但し、R₁₂～R₁₄のうち少なくとも1つ、もしくはR₁₅、R₁₆のいずれかはシクロアルキル基を表す。

R₁₇～R₂₁は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表し、但し、R₁₇～R₂₁のうち少なくとも1つはシクロアルキル基を表す。また、R₁₉、R₂₁のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R₂₂～R₂₅は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表し、但し、R₂₂～R₂₅のうち少なくとも1つはシクロアルキル基を表す。また、R₂₃とR₂₄は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0205】

一般式(pI)～(pVI)において、R₁₂～R₂₅におけるアルキル基としては、1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

【0206】

また、上記各アルキル基が有してもよい置換基としては、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0207】

$R_{11} \sim R_{25}$ におけるシクロアルキル基或いはZと炭素原子が形成するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらのシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。

10

【0208】

好ましいシクロアルキル基としては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。

【0209】

これらのシクロアルキル基の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択される。上記アルコキシ基としては、炭素数1～4個の、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等が、更に有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

20

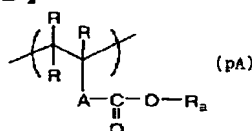
【0210】

一般式(p I)～一般式(p VI)で示される脂環炭化水素構造を有する酸分解性繰り返し単位としては、下記一般式(p A)で示される繰り返し単位が好ましい。

【0211】

30

【化52】



【0212】

ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。

Aは、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。

40

R_a は、上記式(p I)～(p VI)のいずれかの基を表す。

【0213】

単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する酸分解性繰り返し単位は、最も好ましくは、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、ジアルキル(1-アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートによる繰り返し単位である。

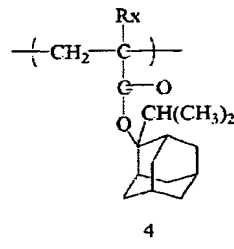
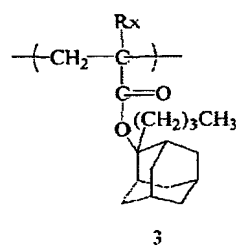
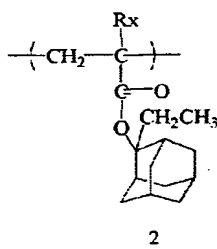
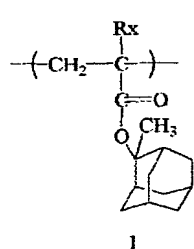
【0214】

以下、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する酸分解性繰り返し単位の実例を示す。

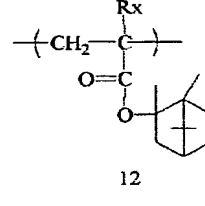
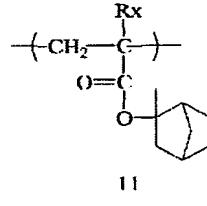
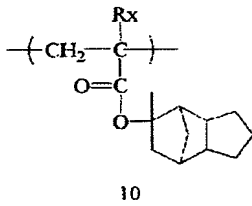
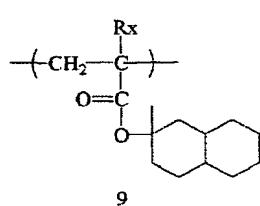
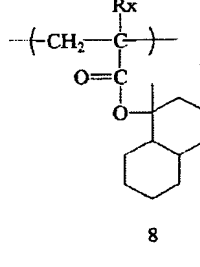
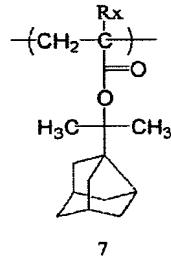
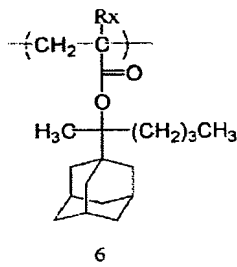
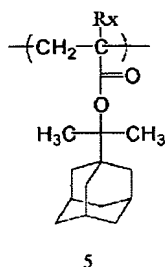
50

【0215】

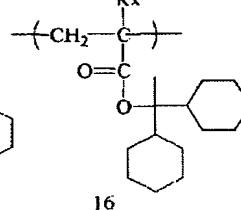
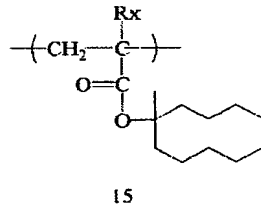
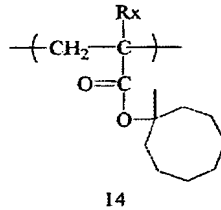
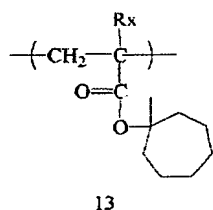
【化53】

(式中RxはH又はCH₃)

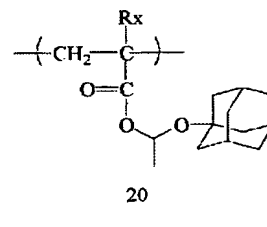
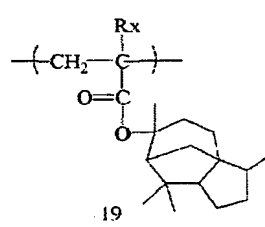
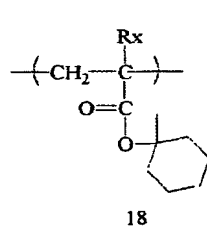
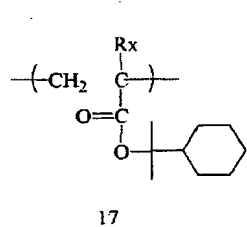
10



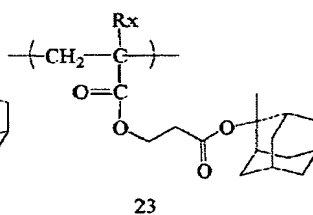
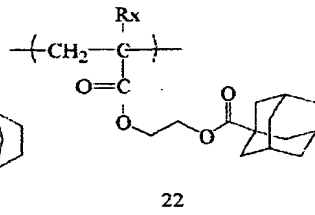
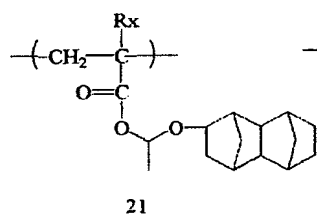
20



30



40



【0216】

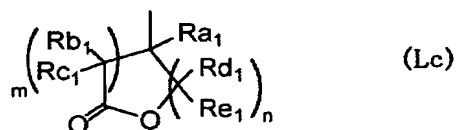
(b) ラクトン構造を有する繰り返し単位

ラクトン構造を有する繰り返し単位を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般 50

式 (Lc) 又は下記一般式 (V-1) ~ (V-5) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を挙げることができる。

【0217】

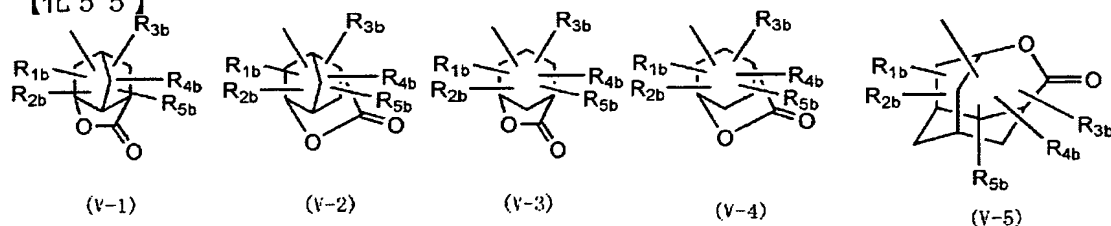
【化54】



10

【0218】

【化55】



20

【0219】

一般式 (Lc) 中、 R_{a1} 、 R_{b1} 、 R_{c1} 、 R_{d1} 及び R_{e1} は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 m 、 n は各々独立に 0 ~ 3 の整数を表し、 $m+n$ は、2 以上 6 以下である。

【0220】

一般式 (V-1) ~ (V-5) において、 R_{1b} ~ R_{5b} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基又はアルケニル基を表す。 R_{1b} ~ R_{5b} の内の 2 つは、結合して環を形成してもよい。

【0221】

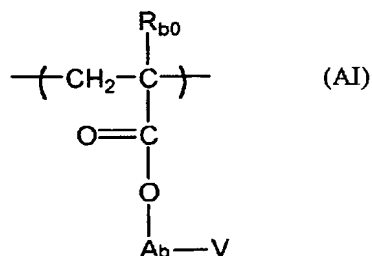
一般式 (Lc) に於ける R_{a1} ~ R_{e1} のアルキル基及び一般式 (V-1) ~ (V-5) に於ける R_{1b} ~ R_{5b} のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニルイミノ基におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。有してよい好ましい置換基として、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基、シクロアルキル基等を挙げることができる。

【0222】

一般式 (Lc) 又は一般式 (V-1) ~ (V-5) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0223】

【化56】



50

【0224】

一般式(AI)中、 R_{b0} は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表す。 R_{b0} のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、前記一般式(V-1)～(V-5)における R_{1b} としてのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基として先に例示したものが挙げられる。

R_{b0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_{b0} は水素原子が好ましい。

A_b は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

Vは、一般式(Lc)又は一般式(V-1)～(V-5)のうちのいずれかで示される 10
基を表す。

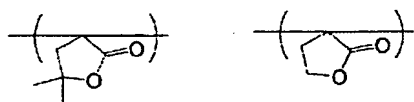
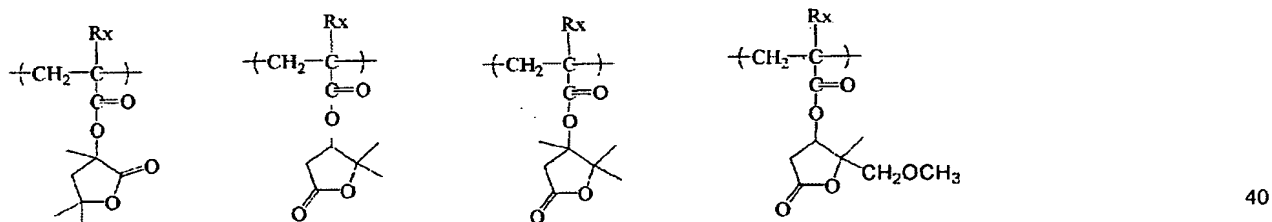
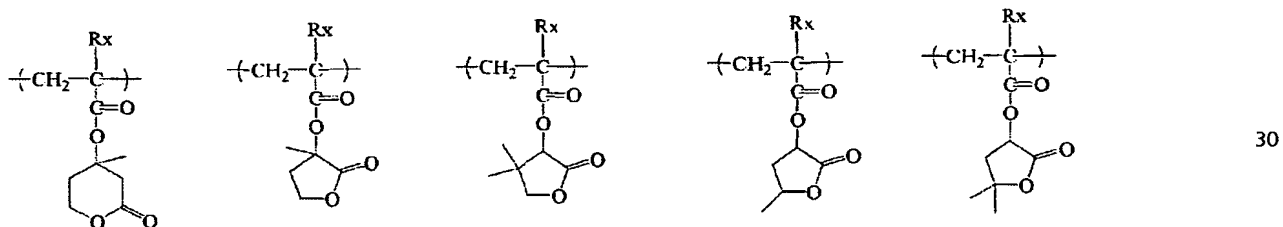
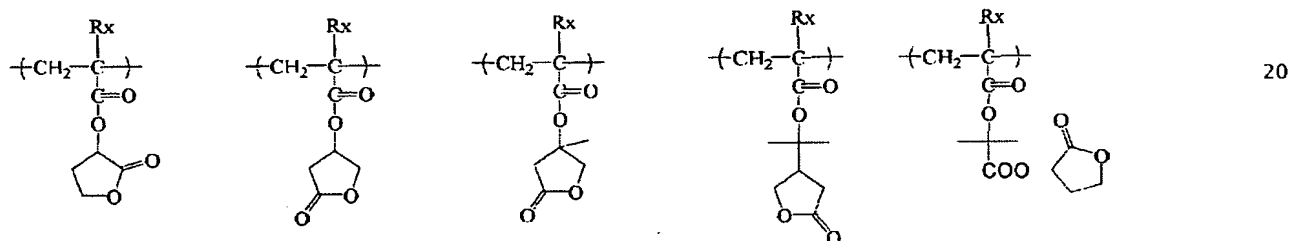
【0225】

ラクトン構造を有する繰り返し単位の詳細例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0226】

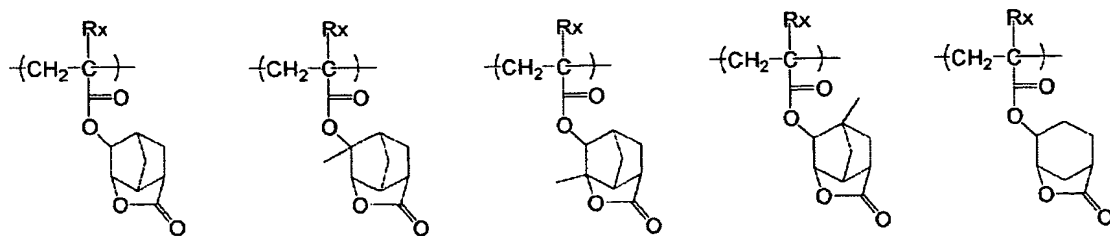
【化57】

(式中 R_x はH又は CH_3)

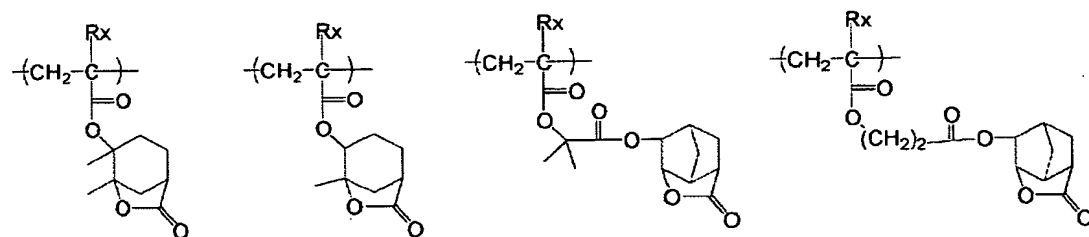


【0227】

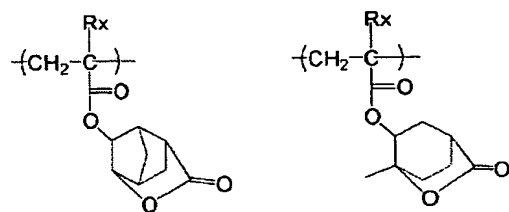
【化 5 8】

(式中 R x は H 又は CH₃)

10



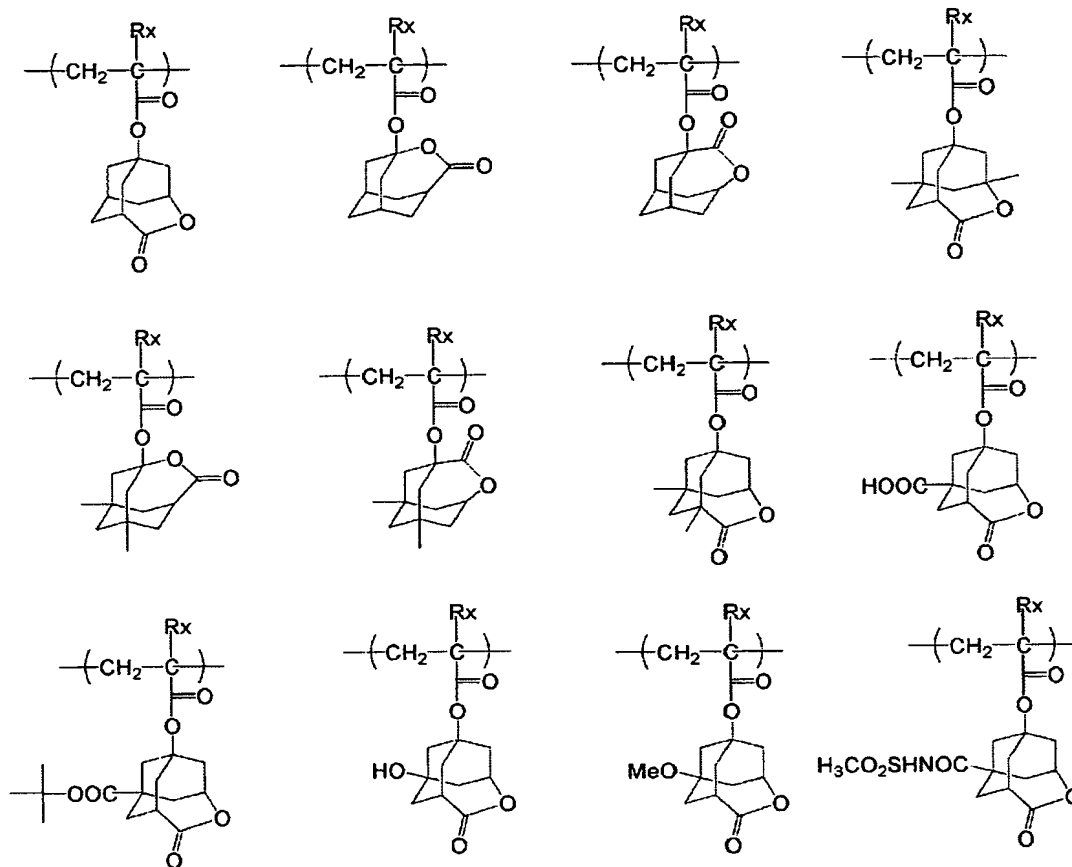
20



【 0 2 2 8 】

30

【化59】

(式中RxはH又はCH₃)

10

20

30

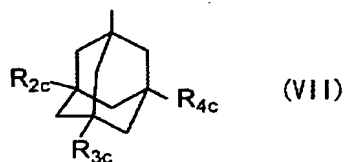
【0229】

(c) 単環又は多環の脂環炭化水素構造及び水酸基を有する繰り返し単位

単環又は多環の脂環炭化水素構造及び水酸基を有する基としては、例えば、アダマンタン骨格を有する下記一般式(VII)で表される基を挙げることができる。

【0230】

【化60】



(VII)

40

【0231】

一般式(VII)中、R_{2c}~R_{4c}は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、R_{2c}~R_{4c}のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0232】

一般式(VII)で表される基は、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体であり、より好ましくはジヒドロキシ体である。

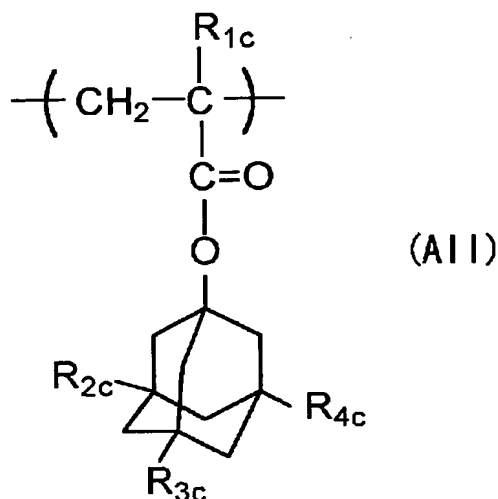
50

【0233】

一般式 (V II) で表される基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A II) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0234】

【化61】



10

20

【0235】

一般式 (A II) 中、 R_{1c} は、水素原子又はメチル基を表す。

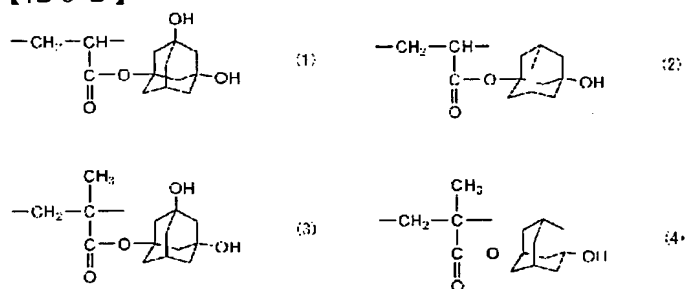
$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうちの二つが水酸基であるものが好ましい。

【0236】

単環又は多環の脂環炭化水素構造及び水酸基を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0237】

【化62】



40

【0238】

フッ素原子を有する繰り返し単位及びフッ素原子を有さない繰り返し単位を有するフッ素原子含有樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、更に、他の重合性モノマーを共重合させても良い。

【0239】

フッ素原子含有樹脂に於いて、一般式 (I) ~ (X) で表される繰り返し単位の含量の合計は、全ポリマー組成中に於いて、一般的に2~80モル%、好ましくは5~70モル

50

%、より好ましくは10～60モル%である。

【0240】

フッ素原子含有樹脂が、一般式(I)～(III)で表される繰り返し単位と、一般式(IV)～(X)で表される繰り返し単位とを有する場合に、一般式(1)～(III)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中に於いて、一般的に10～70モル%、好ましくは20～60モル%、より好ましくは30～50モル%である。

【0241】

フッ素原子含有樹脂が、一般式(I)～(III)で表される繰り返し単位と、一般式(IV)～(X)で表される繰り返し単位とを有する場合に、一般式(IV)～(X)で表される繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中に於いて、一般的に10～65モル%、好ましくは15～60モル%、より好ましくは20～40モル%である。 10

【0242】

フッ素原子含有樹脂に於いて、一般式(XII)で表される繰り返し単位の含量は、一般的に20～80モル%、好ましくは30～70モル%である。

【0243】

フッ素原子含有樹脂に於いて、一般式(XIII)～(XV)で表される繰り返し単位の含量は、一般的に0～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～50モル%の範囲で使用される。

【0244】

フッ素原子含有樹脂が一般式(A-1)で表される基を有する繰り返し単位を有する場合に、一般式(A-1)で表される基を有する繰り返し単位の含量は、一般的に5～70モル%、好ましくは10～50モル%である。 20

【0245】

フッ素原子含有樹脂が、フッ素原子を有する繰り返し単位と、フッ素原子を有さない繰り返し単位とを有する場合に、フッ素原子を有する繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中に於いて、一般的に5～70モル%、好ましくは10～50モル%、より好ましくは10～30モル%である。

フッ素原子含有樹脂が、フッ素原子を有する繰り返し単位と、フッ素原子を有さない繰り返し単位とを有する場合に、フッ素原子を有さない繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中に於いて、一般的に5～70モル%、好ましくは10～50モル%、より好ましくは10～30モル%である。 30

【0246】

フッ素原子含有樹脂に於いて、酸の作用により分解してアルカリ現像液への溶解度を増大させる基を有する繰り返し単位の含量は、全ポリマー組成中に於いて、一般的に5～70モル%、好ましくは10～65モル%、より好ましくは15～50モル%である。

【0247】

上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0248】

フッ素原子含有樹脂の好ましい分子量は、重量平均で1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～20,000の範囲で使用される。分子量分布は1～10であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1～2の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。 40

【0249】

フッ素原子含有樹脂は、現像欠陥がより改良されることから、分子量1000以下の成分の含有量が15質量%以下、好ましくは10質量%以下、更に好ましくは8質量%以下に低減されることが好ましい。

【0250】

低分子量成分の低減化は、重合反応により得られた樹脂を良溶媒に溶かした後、貧溶媒 50

を加えて樹脂の高分子量成分を沈殿させる分別処理により行うことができる。

【0251】

フッ素原子含有樹脂の添加量は、組成物の全固形分を基準として、一般的に50～100質量%、好ましくは60～98質量%、更に好ましくは65～95質量%の範囲で使用される。

【0252】

本発明に於いては、フッ素原子含有樹脂100質量部に対して、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を5～20質量部配合する。フッ素原子含有樹脂100質量部に対して、より好ましくは5～16質量部、更に好ましくは6～15質量部、最も好ましくは7～12質量部である。フッ素原子含有樹脂100質量部に対して、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を5～20質量部配合することにより、高感度でラインエッジラフネスを向上させることができ、且つ矩形なパターンプロファイルを得ることができる。

10

【0253】

[3] (C) フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤

本発明のポジ型感光性組成物は、更に(C)フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

【0254】

本発明のポジ型感光性組成物が上記(C)界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

20

【0255】

これらの(C)界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

30

【0256】

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

40

【0257】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

【0258】

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート及び／又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合して

50

いてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

【0259】

10

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_6F_{17} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、などを挙げることができる。

20

【0260】

（C）界面活性剤の使用量は、ポジ型感光性組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

【0261】

〔4〕（D）塩基性化合物

本発明のポジ型感光性組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、（D）塩基性化合物を含有することが好ましい。

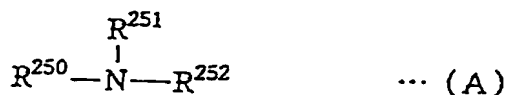
【0262】

好ましい構造として、下記式（A）～（E）で示される構造を挙げることができる。

30

【0263】

〔化63〕



【0264】

ここで R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、ここで R^{250} と R^{251} は互いに結合して環を形成してもよい。上記アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、無置換であっても置換基を有するものであってもよい。置換基を有するアルキル基、シクロアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数3～20のアミノシクロアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、炭素数3～20のヒドロキシシクロアルキル基が好ましい。

40

【0265】

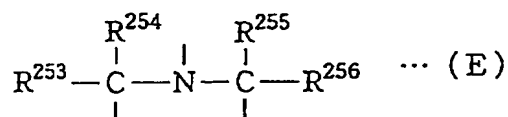
また、これらはアルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでも良い。

【0266】

【化 6 4】



10



【0 2 6 7】

(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数 1～6 のアルキル基を示す)。

20

【0 2 6 8】

好ましい化合物として、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラズリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルホリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン、置換もしくは未置換のピペリジンを挙げることができる。更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

【0 2 6 9】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等があげられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザビシクロ[2，2，2]オクタン、1，5-ジアザビシクロ[4，3，0]ノナ-5-エン、1，8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデカ-7-エンなどがあげられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(tert-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシドなどがあげられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等があげられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、2，6-ジイソプロピルアニリン、N，N-ジメチルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス(メトキシエトキシエチル)アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N，N-ビス(ヒドロキシエチル)アニリン等を挙げることができる。

30

40

50

【0270】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上で用いられる。塩基性化合物の使用量は、ポジ型感光性組成物の固形分を基準として、通常0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。十分な添加効果を得る上で0.001質量%以上が好ましく、感度や非露光部の現像性の点で10質量%以下が好ましい。

【0271】

〔5〕有機溶剤

本発明のポジ型感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤に溶解して用いる。

【0272】

使用し得る有機溶剤としては、例えば、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

【0273】

本発明において、有機溶剤としては、単独で用いても混合して用いても良いが、構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。

【0274】

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

【0275】

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

【0276】

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

【0277】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明のポジ型感光性組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0278】

本発明のポジ型感光性組成物を基板上に塗布、乾燥して形成するレジスト膜の膜厚は、50～200 nmが好ましい。レジスト膜の膜厚を50～200 nmとすることにより、ドライエッチング耐性、パターンプロファイルを向上させ、且つレジスト膜の透過率を大きくすることができる。

【0279】

レジスト膜の膜厚は、組成物の溶剤を除いた固形分濃度により調整することができ、好ましい固形分濃度は5～18質量%、より好ましい固形分濃度は7～15質量%、特に好ましい固形分濃度は9～14質量%である。

【0280】

本発明のポジ型感光性組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0281】

これらのアルカリ現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンの水溶液である。

【0282】

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

【0283】

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

【実施例】

【0284】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0285】

<フッ素基含有樹脂>

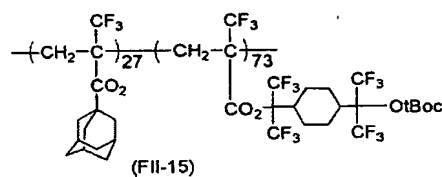
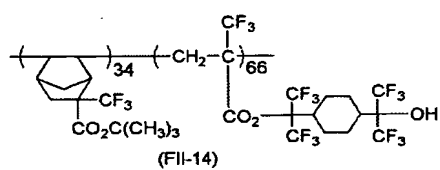
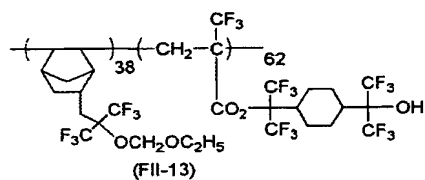
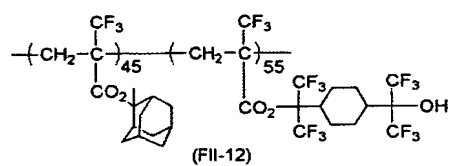
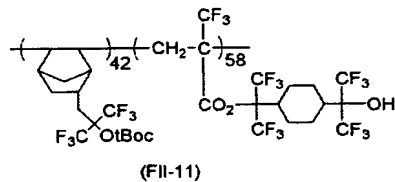
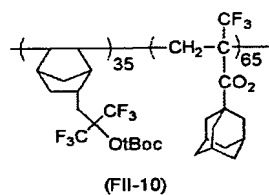
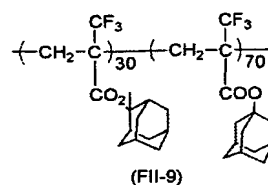
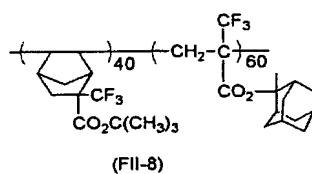
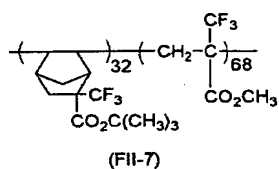
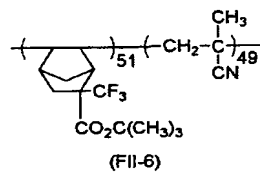
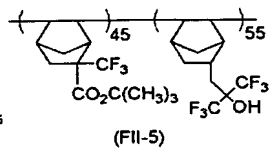
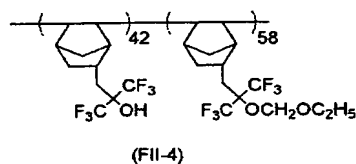
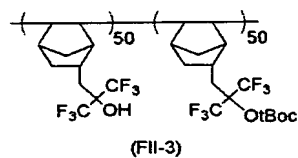
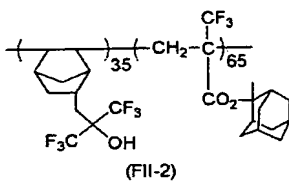
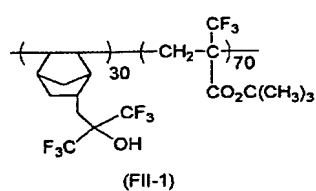
以下、実施例で使用されるフッ素基含有樹脂(FII-1)～(FII-40)の構造を示す。

【0286】

また、下記表1～2にフッ素基含有樹脂(FII-1)～(FII-40)の重量平均分子量等を示す。

【0287】

【化 6 5】



【 0 2 8 8 】

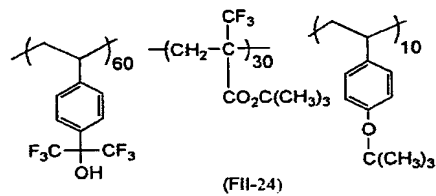
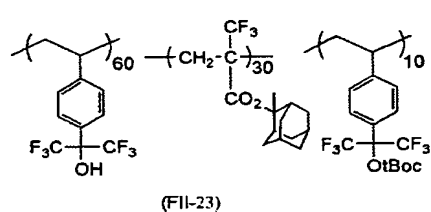
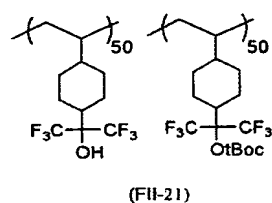
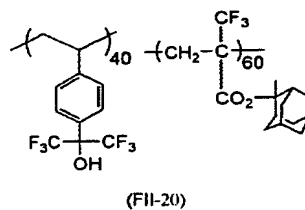
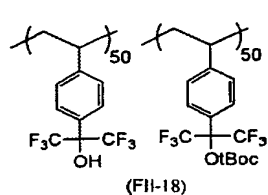
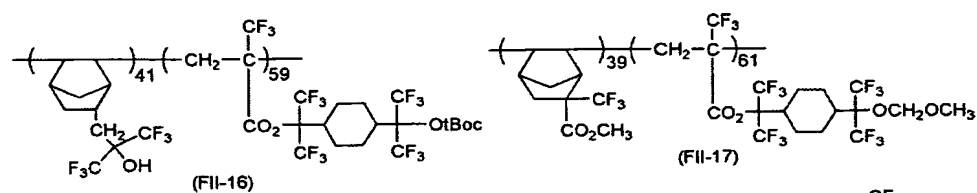
10

20

30

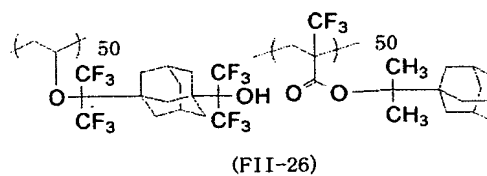
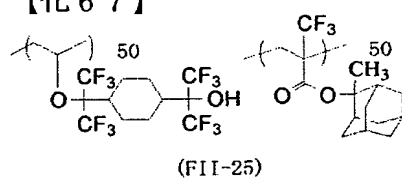
40

【化 6 6】



【 0 2 8 9 】

【化 6 7】



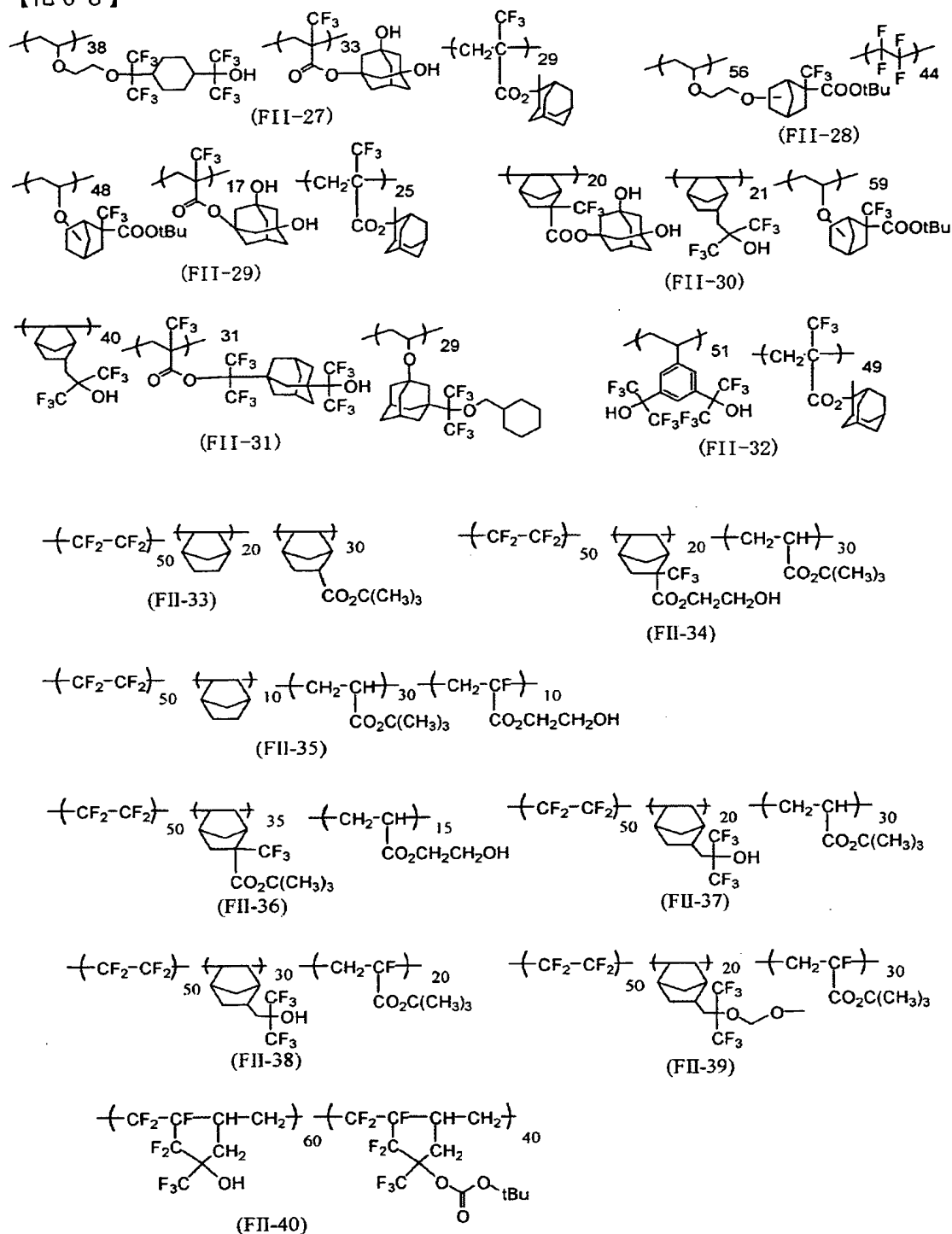
【 0 2 9 0 】

10

20

30

【化 6 8】



【0 2 9 1】

【表 1】

樹脂	重量平均分子量 Mw	分散度	分子量 1000 以下の メタクリル含有率
(FII-1)	15200	1.45	5
(FII-2)	24000	1.75	8
(FII-3)	18200	1.85	7
(FII-4)	16500	1.46	6
(FII-5)	9500	1.58	8
(FII-6)	19500	2.02	8
(FII-7)	6500	1.85	7
(FII-8)	28400	1.68	9
(FII-9)	28600	1.44	5
(FII-10)	12800	1.65	8
(FII-11)	16800	1.68	9
(FII-12)	28400	1.58	6
(FII-13)	19800	1.69	8
(FII-14)	8700	1.95	8
(FII-15)	15200	1.46	7
(FII-16)	19500	1.65	4
(FII-17)	16900	1.42	8
(FII-18)	15900	1.85	9
(FII-19)	15000	1.55	4
(FII-20)	12500	1.88	8
(FII-21)	25000	1.68	9
(FII-22)	16000	1.54	7
(FII-23)	14600	1.95	5
(FII-24)	17500	1.48	5
(FII-25)	16500	1.52	6
(FII-26)	14600	1.63	5

10

20

30

【0 2 9 2】

【表 2】

樹脂	重量平均分子量 Mw	分散度
(F I I - 2 7)	8300	1.55
(F I I - 2 8)	8300	1.62
(F I I - 2 9)	8000	1.52
(F I I - 3 0)	9200	1.71
(F I I - 3 1)	10200	1.47
(F I I - 3 2)	7900	1.35
(F I I - 3 3)	6800	1.60
(F I I - 3 4)	7400	1.59
(F I I - 3 5)	8300	1.70
(F I I - 3 6)	4800	1.55
(F I I - 3 7)	4700	1.51
(F I I - 3 8)	6400	1.69
(F I I - 3 9)	9600	1.70
(F I I - 4 0)	4600	1.68

10

20

【0 2 9 3】

実施例 1 ~ 2 0 及び比較例 1 ~ 2

<レジスト調製>

下記表 3 に示した成分を溶剤に溶解させて固形分濃度 1 2 質量%の溶液を調製し、これを 0. 1 μ m のポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。

30

【0 2 9 4】

【表 3】

	A成分 (g)	B成分 (g)	塩基性 化合物 (g)	界面 活性剤 (0.03g)	溶剤 (質量比)	感度 (mJ/cm ²)	ライズ・ ファス (nm)	プロ ファイル
実施例 1	z 38(0.5)	FII-1(10)	DIA(0.05)	W-1	A1(100)	5.2	8.6	矩形
実施例 2	z 6(0.3) z 21(0.3)	FII-2(10)	TPI(0.04)	W-1	A1/B2 (70/30)	2.8	9.0	矩形
実施例 3	z 15(0.1) z 40(0.4)	FII-8(5) FII-33(5)	TOA(0.04)	W-2	A1/A3 (95/5)	6.5	7.8	矩形
実施例 4	z 38(0.4) z 52(0.4)	FII-11(5) FII-34(5)	HEP(0.06)	W-2	A1/B3 (70/30)	3.2	7.3	矩形
実施例 5	z 54(0.7)	FII-12(3) FII-35(7)	DBN(0.05)	W-3	A1/B2 (60/40)	3.0	8.0	矩形
実施例 6	z 44(0.6)	FII-18(10)	DIA(0.04) PEA(0.04)	W-1	A1/B1 (55/45)	3.8	8.7	矩形
実施例 7	z 14(0.2) z 51(0.5)	FII-14(7) FII-29(3)	TPA(0.04)	W-2	A1/B2 (60/40)	2.9	8.2	矩形
実施例 8	z 46(0.5) z 34(0.5)	FII-16(10)	TPSA(0.1)	W-4	A1/B2 (65/35)	2.1	9.2	矩形
実施例 9	z 13(0.6) z 27(0.6)	FII-18(5) FII-1(5)	TBAH(0.03)	W-1	A1/B2 (70/30)	4.8	9.1	矩形
実施例 10	z 1(0.2) z 37(0.4)	FII-20(5) FII-5(5)	TMEA(0.05)	W-4	A1/B1 (55/45)	3.7	8.8	矩形
実施例 11	z 49(0.8)	FII-27(8) FII-32(2)	HAP(0.05)	W-1	A1(100)	2.6	8.9	矩形
実施例 12	z 18(0.5) z 31(0.5)	FII-28(3) FII-27(7)	DBN(0.04)	W-2	A2/B4 (45/55)	7.5	7.9	矩形
実施例 13	z 38(0.4) z 41(0.8)	FII-29(5) FII-3(5)	DIA(0.01) PEA(0.01)	W-1	A1/B2 (70/30)	2.2	9.0	矩形
実施例 14	z 5(0.6) z 38(0.6)	FII-30(8) FII-31(2)	PEA(0.05)	W-1	A1/B1 (60/40)	7.7	8.6	矩形
実施例 15	z 6(0.7) z 21(0.7)	FII-38(10)	TPI(0.04)	W-1	A1/B2 (70/30)	2.4	7.0	矩形
実施例 16	z 15(0.3) z 40(0.4)	FII-40(8) FII-1(2)	TOA(0.04)	W-2	A1/A3 (95/5)	7.8	7.6	矩形
実施例 17	z 38(0.4) z 52(0.4)	FII-19(3) FII-28(7)	HEP(0.06)	W-2	A1/B3 (80/20)	2.8	8.0	矩形
実施例 18	z 54(0.7)	FII-11(5) FII-3(5)	DBN(0.03)	W-3	A1/B2 (70/30)	3.0	8.7	矩形
実施例 19	z 44(0.8)	FII-32(5) FII-30(5)	DIA(0.04) PEA(0.04)	W-1	A1/B1 (60/40)	3.1	9.1	矩形
実施例 20	z 14(0.3) z 51(0.4)	FII-5(5) FII-28(5)	TPA(0.04)	W-2	A1/B2 (60/40)	3.7	7.4	矩形
比較例 1	z 38(0.4)	FII-1(10)	DIA(0.05)	W-1	A1(100)	8.5	13.4	矩形
比較例 2	z 38(2.2)	FII-1(10)	DIA(0.05)	W-1	A1(100)	2.1	11.2	テーパ- 形状 膜減り

【0295】

以下、表3における略号は次の通りである。

DBN; 1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン

TPI; 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

TPSA; トリフェニルスルホニウムアセテート

HEP; N-ヒドロキシエチルピペリジン

DIA; 2, 6-ジイソプロピルアニリン

DCMA; ジシクロヘキシルメチルアミン

TPA; トリペンチルアミン

【0295】

TOA；トリー n-オクチルアミン

HAP；ヒドロキシアニチピリン

TBAH；テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

TMEA；トリス（メトキシエトキシエチル）アミン

PEA；N-フェニルジエタノールアミン

W-1；メガファック F176（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素系）W-2；

メガファック R08（大日本インキ化学工業（株）製）

（フッ素及びシリコン系）

W-3；ポリシロキササンポリマー KP-341（信越化学工業（株）製）

（シリコン系）

W-4；トロイゾル S-366（トロイケミカル（株）製）

A1；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

A2；エトキシプロピオン酸エチル

A3；γ-ブチロラクトン

B1；プロピレングリコールモノメチルエーテル

B2；シクロヘキサノン

B3；2-ヘプタノン

B4；乳酸エチル

【0296】

＜レジスト評価＞

スピンコーターにより各ポジ型レジスト溶液をヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハーに塗布し、120℃で90秒間、真空密着型ホットプレートで加熱乾燥して膜厚100nmのレジスト膜を得た。

【0297】

得られたレジスト膜に対し、157nmの露光装置でパターン露光し、露光後直ぐに120℃で90秒間ホットプレートで加熱した。2.38質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像し、純水でリンスした。得られたパターンを下記の方法で評価した。

【0298】

〔プロファイル・感度〕

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡で観察した。0.1μmのライン（ライン：スペース＝1：1）を解像する時の最小エネルギーを感度とした。

【0299】

〔ラインエッジラフネス〕

ラインパターン（ライン幅100nm、ライン／スペース＝1：1）の長手方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長SEM（日立製作所社製S-8840）により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0300】

評価結果を表3に示す。

【0301】

表3より本発明のポジ型感光性組成物は、高感度であり、ラインエッジラフネス、プロファイルが良好であることが明らかである。

【0302】

実施例21～30及び比較例3

＜レジスト調製＞

下記表4に示す成分を溶剤に溶解させ固形分濃度6質量％の溶液を調製し、これを0.1μmのポリエチレンフィルターによりろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価し、結果を表4に示した。

【0303】

【表 4】

表 4

実施例	(A) 成分 (g)	(B) 成分 (10g)	塩基性 化合物 (g)	界面 活性剤 (0.02g)	溶剤	感度 (mJ/cm ²)	ラインエッジ ラフネス (nm)	プロファイル
2 1	z2(0.6)	FII-41	N-1(0.03)	W-1	SL-2/4=60/40	29	4.9	矩形
2 2	z3(0.7)	FII-42	N-2(0.01)	W-2	SL-1/3=60/40	28	5.3	矩形
2 3	z5(0.6)	FII-43	N-3(0.025)	W-3	SL-1/2=95/5	30	5.5	矩形
2 4	z14(0.7)	FII-44	N-4(0.02)	W-4	SL-2/4=80/20	27	5.5	矩形
2 5	z38(0.35) z50(0.35)	FII-45	N-2(0.01) N-3(0.01)	W-4	SL-1/2=70/30	29	5.1	矩形
2 6	z55(0.7)	FII-46	N-6(0.03)	W-4	SL-2/4=40/60	26	5.6	矩形
2 7	z56(0.4) z40(0.4)	FII-47	N-7(0.01)	W-1	SL-2/4=60/40	30	5.2	矩形
2 8	z14(0.7)	FII-48	N-1(0.02)	W-1	SL-1/2=70/30	27	5.1	矩形
2 9	z44(0.6)	FII-49	N-2(0.02)	W-1	SL-2/3=90/10	29	5.1	矩形
3 0	z58(0.6)	FII-50	N-3(0.02)	W-4	SL-2/4=60/40	30	5.1	矩形
比較例	(A) 成分 (g)	(B) 成分 (10g)	塩基性 化合物 (g)	界面 活性剤 (0.02g)	溶剤	感度 (mJ/cm ²)	ラインエッジ ラフネス (nm)	プロファイル
3	z2(0.6)	C1	N-1(0.03)	W-1	SL-2/4=60/40	34	9.8	矩形

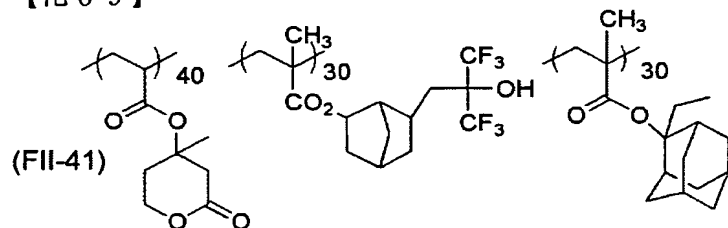
10

【0304】

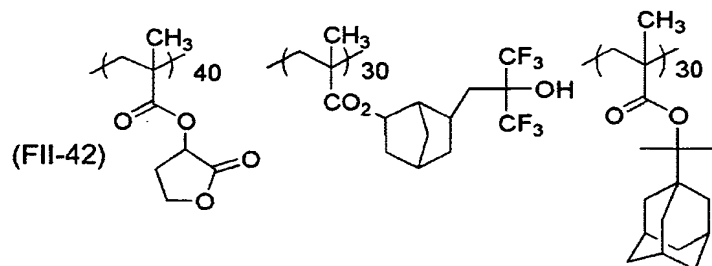
以下、表 4 に於ける、フッ素原子含有樹脂 (FII-41) ~ (FII-50) 及び比較樹脂 (C1) の構造、重量平均分子量、分散度を示す。

【0305】

【化 6 9】

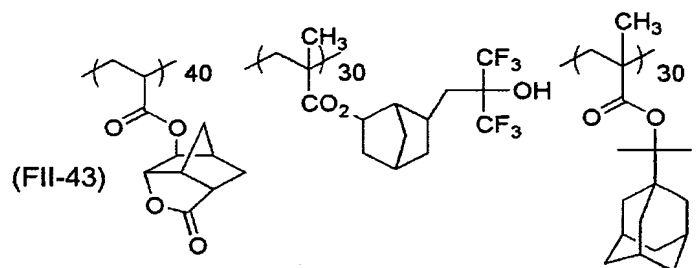


Mw=9800
Mw/Mn=2.53



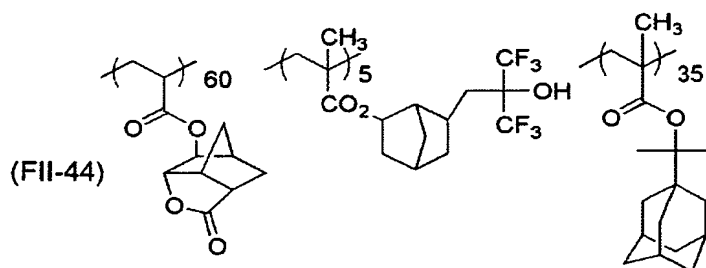
Mw=8700
Mw/Mn=1.99

10



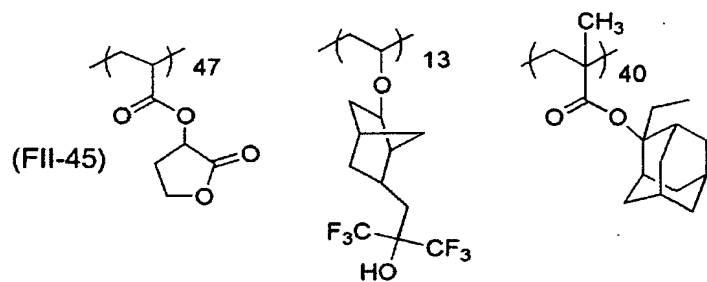
Mw=9200
Mw/Mn=2.04

20



Mw=10800
Mw/Mn=2.32

30

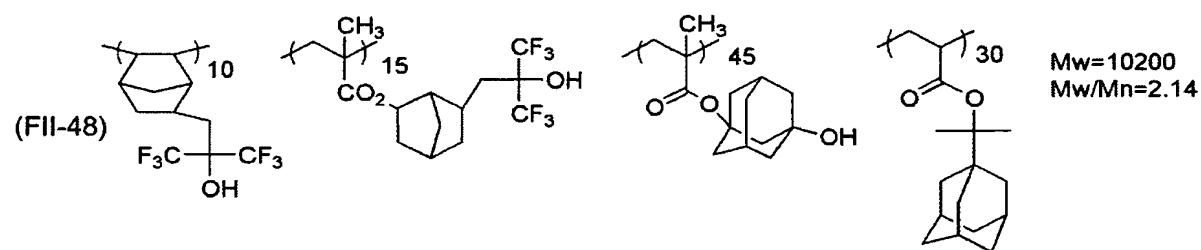
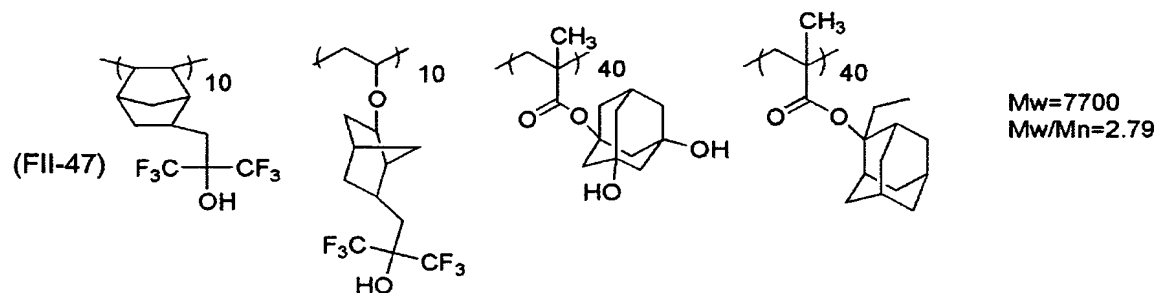
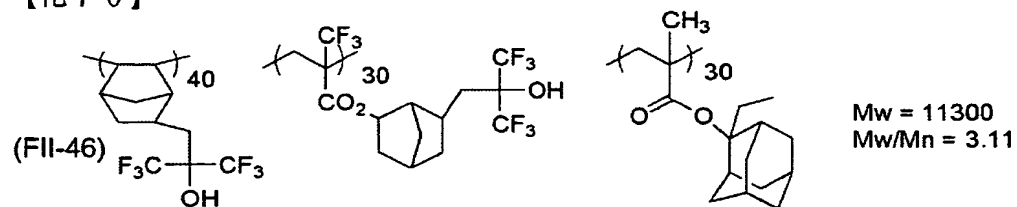


Mw=8500
Mw/Mn=2.41

40

【 0 3 0 6 】

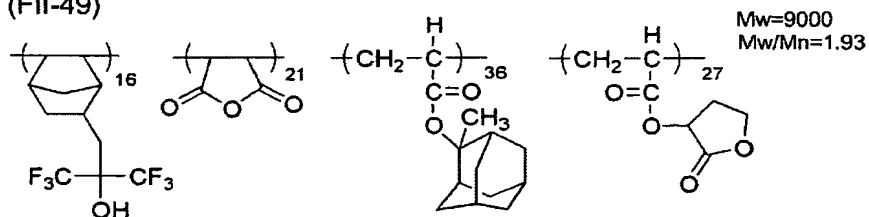
【化 7 0】



【 0 3 0 7】

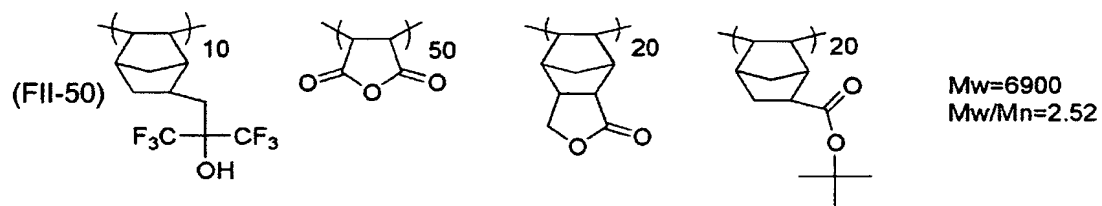
【化 7 1】

(FII-49)



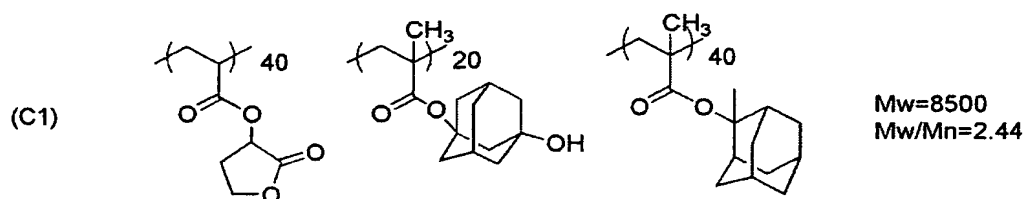
【 0 3 0 8】

【化 7 2】



【 0 3 0 9】

【化73】



【0310】

以下、表4中の略号を示す。

10

- N-1; N, N-ジブチルアニリン
N-2; N, N-ジプロピルアニリン
N-3; N, N-ジヒドロキシエチルアニリン
N-4; 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール
N-5; 2, 6-ジイソプロピルアニリン
N-6; ヒドロキシアニチピリン
N-7; トリブチルアミン

【0311】

- W-1; メガファックF176 (大日本インキ化学工業(株)製) (フッ素系)
W-2; メガW-2; ファックR08 (大日本インキ化学工業(株)製) (フッ素及びシリコン系) 20
W-3; ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業(株)製) (シリコン系)
W-4; トロイゾルS-366 (トロイケミカル(株)製)

【0312】

- SL-1: シクロペンタノン
SL-2: シクロヘキサノン
SL-3: 2-メチルシクロヘキサノン
SL-4: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
SL-5: 乳酸エチル
SL-6: プロピレングリコールモノメチルエーテル 30
SL-7: 2-ヘプタノン
SL-8: γ-ブチロラクトン
SL-9: プロピレンカーボネート

尚、表4に於いて溶剤を複数使用した場合の比は質量比である。

【0313】

＜レジスト評価＞

スピナーにてシリコンウエハ上にブリューワーサイエンス社製ARC29Aを78nm均一に塗布し、205℃で60秒間加熱乾燥を行い、反射防止膜を形成させた。その後、調製直後の各ポジ型レジスト組成物をスピナーで塗布し、115℃で90秒間乾燥(PB)を行い、170nmのレジスト膜を形成させた。

40

このレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキシマレーザーステッパー(ASML社製PAS5500/1100 NA=0.75(2/3輪帯照明))で露光し、露光後直ちに120℃で90秒間ホットプレート上で加熱(PEB)した。更に、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥し、レジストパターンを得た。

【0314】

(感度)

80nmのラインアンドスペース1/1のマスクパターンを再現する露光量を感度とした。

【0315】

50

(ラインエッジラフネス)

ラインエッジラフネスの測定は、測長走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用して 80 nm のラインアンドスペース 1/1 のパターンを観察し、ラインパターンの長手方向のエッジが 5 μ m の範囲についてエッジのあるべき基準線からの距離を測長 SEM (日立製作所社製 S-8840) により 50 ポイント測定し、標準偏差を求め、3 σ を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0316】

(プロファイル)

80 nm のラインアンドスペース 1/1 のマスクパターンを再現する露光量に於ける断面形状を走査型電子顕微鏡で観察した。

10

【0317】

表 4 の結果より、本発明のポジ型感光性組成物は、感度、プロファイルに優れ、且つ、ラインエッジラフネスが良好であることが明らかである。

【0318】

液浸露光

<レジスト調製>

実施例 21~30 の成分を溶剤に溶解させ固形分濃度 6 質量% の溶液を調製し、これを 0.1 μ m のポリエチレンフィルターで濾過してポジ型レジスト組成物を調製した。調製したポジ型レジスト組成物を下記の方法で評価した。

【0319】

20

<解像性評価>

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 ARC 29A (日産化学社製) を塗布し、205 $^{\circ}$ C、60 秒間ベークを行い 78 nm の反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物を塗布し、115 $^{\circ}$ C で、60 秒間ベークを行い、150 nm のレジスト膜を形成した。こうして得られたウエハーを液浸液としては純水を使用し、図 1 に示すように 2 光束干渉露光を行った (ウェット露光)。尚、2 光束干渉露光 (ウェット) では、レーザー 1、絞り 2、シャッター 3、3 枚の反射ミラー 4、5、6、集光レンズ 7 を使用し、プリズム 8、液浸液 (純水) 9 を介して反射防止膜及びレジスト膜を有するウエハー 10 に露光を行った。レーザー 1 の波長は、193 nm を用い、65 nm のラインアンドスペースパターンを形成するプリズム 8 を使用した。露光直後に 115 $^{\circ}$ C、90 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液 (2.38 質量%) で 60 秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥して得たレジストパターンについて走査型電子顕微鏡 (日立製 S-9260) を用い、観察したところ 65 nm のラインアンドスペースパターンが解像した。

30

本発明のポジ型感光性組成物は、液浸液を介した露光方法においても良好な画像形成能を有することが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0320】

【図 1】 2 光束干渉露光実験装置の概略図である。

【符号の説明】

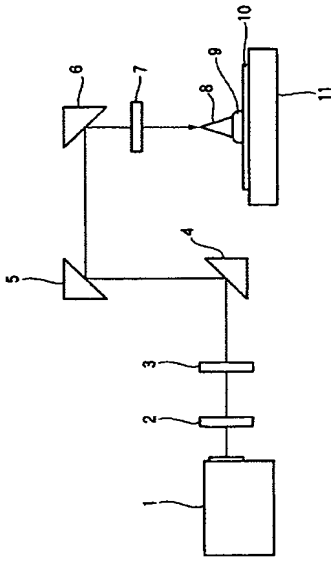
40

【0321】

- 1 レーザー
- 2 絞り
- 3 シャッター
- 4、5、6 反射ミラー
- 7 集光レンズ
- 8 プリズム
- 9 液浸液
- 10 反射防止膜及びレジスト膜を有するウエハー
- 11 ウエハーステージ

50

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA03 AA04 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00
CB08 CB14 CB16 CB17 CB41 CB45 FA17